SPT 高等院校选用教材 理工类

计算物理化学

华东理工大学
荚徐根 张国政 编



科学出版社

高 等 院 校 选 用 教 材

计 算 物 理 化 学

华东理工大学

英徐根　张国政　编

科 学 出 版 社

2001

内 容 简 介

本书以物理化学的学科内容为主线，并将目前国际上比较热点的研究引进了教材。本教材突出了物理化学理论在实际化工生产和工程中的应用，采用国际上流行的Pascal语言编写，并附有大量框图和习题。

本书可供化学、应用化学、化工等专业的学生作为专业课教材，也可供研究人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

计算物理化学/英徐根，张国政编. -北京：科学出版社，2001.7
(高等院校选用教材)
ISBN 7-03-008847-6

Ⅰ.计… Ⅱ.①英…②张… Ⅲ.物理化学-计算机辅助教学-高等学校-教材 Ⅳ.O64-39

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第55544号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年7月第 一 版 开本：720×1000 1/16
2001年7月第一次印刷 印张：24
印数：1—4 000 字数：457 000

定价：35.00元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈杨中〉)

前　言

普遍规律必须结合系统特性才能解决实际问题，这是物理化学的精髓所在，也正是本书的主题。其主要内容为：由实际问题出发，选择适当的物理模型来表示系统特性，结合普遍规律建立相应的数学模型，采用合适的数值计算方法，并使用了计算机求解技术和程序设计原理。本书使用计算机解决实际问题，有着自身的规律和方法，是物理化学中所使用的科学方法的延伸与扩展。在信息时代，这是工科大学生理应掌握并能熟练运用的科学方法。

系统特性通过三种方法得到：直接实验测定、经验半经验方法和理论方法。其中，经验半经验方法在解决实际问题时起重要作用。本书涉及上述三个方面，主要研究宏观层次的平衡性质和速率性质。对于实验测定方法，仅介绍由实验数据处理方法得到物理模型的参数，从而进一步计算其他系统特性；对于理论方法，介绍应用统计力学方法计算系统特性；主要介绍的是应用经验半经验方法解决实际问题。限于篇幅，本书删去了第5章传递现象（包括传递性质及传递过程计算）、第6章统计热力学计算（包括独立子系统的统计热力学、标准态热性质，维里系数与位能函数）、第7章界面现象（包括气液界面、固体表面上的吸附及多相催化动力学计算）。本书另配有应用软件，包括第1～4章及删去的第5～7章的全部内容，包括计算程序、数据库等。需要者可以与作者联系。

本书不是《物理化学》的简单重复，而是选一些计算较为繁复，但在实际应用中常见的、典型的、重要的内容加以介绍。对物理化学基本的普遍规律，一般不再重复，但对一些深入、拓宽的有关内容作了必要阐述。本书注重应用性和实践性，注意与后续课程的关系。各专业可根据自己的特点，对内容加以取舍。

计算机算法语言采用 Pascal，程序可在 Pascal 6.0、Pascal 7.0 或 Delphi 等软件条件下运行。为了便于读者自学，主要过程和主程序都给出了框图。

本书可作为高等院校化学、化工及有关专业物理化学课程的教学参考书和计算机应用教学课程的教材，也可供有关工程技术人员和科研工作者参考使用。

本书在编写过程中得到我校物理化学教研室的支持。本教材能够出版，还得益于华东理工大学的立项资助和科学出版社的大力支持。在此一并表示衷心感

谢!

限于编者水平，书中缺点和错误之处恐难避免，衷心希望读者批评指正。

编 者

2000 年 4 月 于华东理工大学

通讯处：英徐根、张国政，上海梅陇路 130 号华东理工大学

424 信箱，200237

目　录

第1章 流体热力学性质计算

在解决实际问题时，一方面需要热力学理论所提供的普遍规律，另一方面需要物质的特性，即 pVT 关系和热性质，两者相结合才能得出有用结果。

热力学基本方程将 p、V、T、S、U、H、A、G 等八个状态函数及其变化联系起来，它是一种普遍联系，可以由一些性质预测或计算另一些性质。

实际系统的物质特性主要有两类，即本章所讨论的 pVT 关系和标准态热性质。这两类性质本身并不能从热力学理论得到，它们来自直接实验测定、经验半经验方法或更深层次的统计力学理论。这两类基本的宏观平衡性质，是应用热力学方法研究平衡规律时必须结合或输入的物质特性。从本质上来说，这两类性质都是分子的热运动和分子间相互作用在宏观上的反映，是整体分子运动的一个侧面，但各自有所侧重，相辅相成，缺一不可，在实际工作中往往需要综合应用。

1.1 物性数据及其估算方法

1.1.1 基础物性数据库

热性质数据来自三个方面，即直接实验测定、经验半经验方法以及理论方法。一些常见物质的热力学数据，可从有关的手册或文献上查到。为了使用方便，可将有关物质的性质数据建立成数据库。

物质的基本物性数据包含相对分子质量 M_r；液体的正常沸点 T_b、凝固点 T_f 和密度 ρ；临界温度 T_c、临界压力 p_c、临界体积 V_c、临界压缩因子 Z_c、偏心因子 ω；标准摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}$、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$(298.15K)、标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}$(298.15K)、标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}$(298.15K)、标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}$(298.15K)；还有液体的表面张力 σ 等。

某些物质特性，随聚集状态和温度而变。其中，标准摩尔定压热容 $C_{p,m}^{\ominus}(T)$ 和蒸气压 $p^*(T)$，常用温度的多项式方程来表达。标准摩尔定压热容，对于气体来说，标准状态为理想气体状态。气体的标准摩尔定压热容方程和蒸气压方程形式很多，可从有关文献中查得，现将几种常用方程的系数收录在数据库中。

上述性质已经收录在常用物质基本物性数据库 BaseData.dat 文件中，该文件有217种物质。每种物质作为一条记录，每条记录包含的内容有物质序号、分子式、物质名称及该物质的有关性质。附录中基本物性数据库的物质索引表，列出了

物质序号、分子式及物质名称。

基本物性数据库中记录的定义如下：

```
CDataBank = record
    ID: Integer;
    Formula: O12;
    Name, CName: O26;
    Mw, Tb, Tf, Tc, Pc, Vc, Zc, W: Real;
    Cp : Array03;
    Ant: CAnt;
    Pvap: CPvap;
    Lden, Hfl, Gfl, S0l, Hfg, Gfg, S0g, Hcs, Hcl, Hcg, Hv: Real;
  end;
```

定义说明中的 CAnt、CPvap，也是记录类型，分别用来存放安托因方程和其他蒸气压方程的类型、系数及其使用的温度范围。记录的定义如下：

```
  CAnt = record
    A, B, C, Tmin, Tmax: Real;
  end;
  CPvap = record
    Equa: Integer;
    A, B, C, D: Real;
    Tmin, Tmax: O5;
  end;
```

BaseData.dat 是由上述定义的 CDataBank 记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的有关性质编制了过程 GetDataBank，通过调用 GetDataBank 过程，可从基本物性数据库读入物质的有关性质。

过程 GetDataBank 的功能参数表如下：

过 程 名　GetDataBank

功　　能　从数据库中读入物质的有关性质。

入口参数　Index:Byte，物质序号。

　　　　　JP:BaseProperties，性质选择。

出口参数　AName:O26，物质名称。

　　　　　Mw:Real，相对分子质量。

　　　　　Tb:Real，正常沸点，K。

　　　　　Tf:Real，凝固点，K。

Tc: Real, 临界温度, K。

Pc: Real, 临界压力, MPa。

Vc: Real, 临界体积, $cm^3 \cdot mol^{-1}$。

Zc: Real, 临界压缩因子。

W: Real, 偏心因子。

Ld: Real, 液体密度, $g \cdot cm^{-3}$。

Hfl: Real, 液态物质标准摩尔生成焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Gfl: Real, 液态物质标准摩尔生吉氏函数, $kJ \cdot mol^{-1}$。

S0l: Real, 液态物质标准摩尔熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

Hfg: Real, 气态物质标准摩尔生成焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Gfg: Real, 气态物质标准摩尔生吉氏函数, $kJ \cdot mol^{-1}$。

S0g: Real, 气态物质标准摩尔熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

Hcs: Real, 固态物质标准摩尔燃烧焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Hcl: Real, 液态物质标准摩尔燃烧焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Hcg: Real, 气态物质标准摩尔燃烧焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Hv: Real, 物质的标准摩尔蒸发焓, $kJ \cdot mol^{-1}$。

Cp: Array03, 气态的标准摩尔定压热容方程系数(a, b, c, d)。

热容方程为, $C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3$,

热容 $C_{p,m}^{\ominus}$ 单位为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 温度 T 单位为 K。

Ant: CAnt, 安托因常数(A, B, C, Tmin, Tmax)。

安托因方程为 $\ln\{p^*\} = A - B/(C + T)$,

蒸气压 p^* 单位为 Pa, 温度 T 单位为 K。

Pvap: CPvap, 蒸气压方程的类型与系数(Equa, A, B, C, D, Tmin, Tmax)。

根据方程类型 Equa 的取值(1,2,3), 蒸气压方程为

1: $\ln\{p^*\} = (1 - x)^{-1}(Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6)$, 式中, $x = 1 - T/Tc$;

2: $\ln\{p^*\} = A + B/T + C\ln T + Dp^*/T^2$;

3: $\ln\{p^*\} = A - B/(C + T)$。

蒸气压 p^* 单位为 Pa, 温度 T 单位为 K。

表中性质选择参数 JP 被定义为集合变量, 集合类型是 BaseProperties。该集合中的元素列举了上述的所有性质, 定义如下:

BaseProperties = set of (bpMw, bpTb, bpTf, bpTc, bpPc, bpVc, bpZc, bpW, bpCp, bpAnt, bpPv, bpLd, bpHfl, bpGfl, bpS0l, bpHfg, bpGfg, bpS0g, bpHcs,

bpHcl, bpHcg, bpHv, bpAll);

通过选定集合变量 JP 为上述集合的某个子集时,就选择了相应的性质,可从数据库中取得所需要的性质。

表中出口参数 Cp 被定义为 Array03 类型变量,是个实数型的一维数组,序号为 0~3,依次为气态的标准摩尔定压热容方程之系数 a、b、c、d。

表中出口参数 Ant 被定义为 CAnt 类型记录,记录的域 A,B,C,Tmin,Tmax 分别为安托因常数 A,B,C 及安托因方程使用的温度范围。

表中出口参数 Pvap 被定义为 CPvap 类型记录,记录的域 Equa,A,B,C,D,Tmin,Tmax 分别为蒸气压方程类型, 蒸气压方程系数 A,B,C,D 及方程使用的温度范围。

例如要从数据库中取出丙烷的临界性质与偏心因子,蒸气压方程及其系数,具体做法如下:

①从附录中查得物质的序号,丙烷的序号为 155,即进口参数 Index 取值为 155;

②由要取的性质确定进口参数 JP 的值,现要取的性质是临界性质与偏心因子,即进口参数 JP 的值设定为:JP: = [bpTc, bpPc, bpVc, bpZc, bpW, bpPv];

③调用过程 GetDataBank 来获得物质的性质,其语句为

```
GetDataBank(Index, JP, Aname,Mw, Tb, Tf, Tc, Pc, Vc, Zc, W, Ld,
            Hfl, Gfl, S0l, Hfg,Gfg, S0g, Hcs, Hcl, Hcg, Hv,Cp, Ant,
            Pvap);
```

④出口参数中 AName 为物质名称;

⑤由出口参数 Tc, Pc, Vc, Zc, W 获得丙烷的临界性质与偏心因子。由出口参数 Pvap 获得蒸气压方程及其系数,其中 Pvap. Equa 为蒸气压方程的类型,Pvap. A、Pvap. B、Pvap. C、Pvap. D 为蒸气压方程系数。

除常用物质基本物性数据库外,还收集了链烷烃物质的基本物性,建立了数据库 Property. dat,该文件有 88 种链烷烃物质。每种物质作为一条记录,每条记录包含物质序号、物质名称、物质代号及其性质。

链烷烃基本物性数据库中记录的定义如下:

```
CProperty = record
    ID: Byte;
    Name, CName: O26;
    Symbol: O10;
    Tb, Tf, Vm, Tc, Pc, W, Hf, Gf, S0, Hv, St: Real;
  end;
```

Property.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的有关性质,编制了过程 GetProperty,通过调用 GetProperty 过程,可从链烷烃基本物性数据库读入物质的有关性质。

过程 GetProperty 的功能参数表如下:

过 程 名 GetProperty

功 能 从数据库中读入烃类物质的有关性质。

入口参数 Index:Byte,物质序号。

JP:AlkaneProperties,性质选择。

出口参数 AName:O26,物质名称。

Tb:Real,正常沸点,K。

Tf:Real,凝固点,K。

Vm:Real,摩尔体积,$cm^3 \cdot mol^{-1}$。

Tc:Real,临界温度,K。

Pc:Real,临界压力,MPa。

W:Real,偏心因子。

Hf:Real,标准摩尔生成焓,$kJ \cdot mol^{-1}$。

Gf:Real,标准摩尔生成吉氏函数,$kJ \cdot mol^{-1}$。

S0:Real,标准摩尔熵,$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

Hv:Real,标准摩尔蒸发焓,$kJ \cdot mol^{-1}$。

St:Real,表面张力,$dyn \cdot cm^{-1}$。

表中性质选择参数 JP 被定义为集合变量,集合类型是 AlkaneProperties。该集合中的元素列举了上述所有的性质,定义如下:

AlkaneProperties = set of (apTb, apTf, apVm, apTc, apPc, apW, apHf, apGf, apS0, apHv, apSt, apAll);

通过选定集合变量 JP 为上述集合的某个子集,就选择了相应的性质,可从数据库中得到所需要的性质。

1.1.2 基团加和法

气体的标准状态是理想气体状态,因此气体的标准热性质从微观上说,仅决定于分子的热运动,与分子间相互作用无关。液体和固体的热性质还应考虑分子间相互作用的贡献。分子的热运动和相互作用都决定于分子的结构。因此从理论上,人们很自然地将物质的标准热性质与分子的结构关联起来。下面介绍一些经验或半经验方法。

从物质的结构与性能的联系上看,化合物的某些性质具有加和性,例如分子的

摩尔容积、摩尔熵等;本书讨论的性质就具有这种加和性,即分子的这种性质是组成分子的某些结构因素(如原子、键、基团等)性质的总和。这样,我们可以通过少数几种物质的性质来确定若干结构因素参数,利用这些参数反过来推算各种由这些结构因素构成的化合物的性质。

1.Joback 方法

此法首先由 Lydersen 在 1955 年提出,随后由 Joback 进一步发展并臻于完善。对以下几种性质可以表示为:

$$T_c = T_b \left\{0.584 + 0.965\sum_j n_j(\Delta T_c)_j - \left[\sum_j n_j(\Delta T_c)_j\right]^2\right\}^{-1} \tag{1.1}$$

$$p_c = \left[0.113 + 0.0032n_A - \sum_j n_j(\Delta p_c)_j\right]^{-2} \times 10^5 \tag{1.2}$$

$$V_c = 17.5 + \sum_j n_j(\Delta V_c)_j \tag{1.3}$$

$$T_b = 198 + \sum_j n_j(\Delta T_b)_j \tag{1.4}$$

$$T_f = 122 + \sum_j n_j(\Delta T_f)_j \tag{1.5}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298K) = 68.29 + \sum_j n_j(\Delta H)_j \tag{1.6}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298K) = 53.88 + \sum_j n_j(\Delta G)_j \tag{1.7}$$

$$\begin{aligned} C_{p,m}^\ominus(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ &= \sum_j n_j(\Delta a)_j - 37.93 + \left[\sum_j n_j(\Delta b)_j + 0.210\right]T \\ &\quad + \left[\sum_j n_j(\Delta c)_j - 3.91 \times 10^{-4}\right]T^2 + \left[\sum_j n_j(\Delta d)_j + 2.06 \times 10^{-7}\right]T^3 \end{aligned} \tag{1.8}$$

式中,n_j——分子中含有 j 种基团的数目,n_A——分子中原子的数目;$(\Delta X)_j$ 是对应性质的 j 种基团参数值。以上公式中 T_c、T_b、T_f 单位为 K;p_c 单位为 Pa;V_c 单位为 $cm^3 \cdot mol^{-1}$;$\Delta_f H_m^\ominus$、$\Delta_f G_m^\ominus$ 的单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$;$C_{p,m}^\ominus$ 的单位为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

使用上述方法对 400 种化合物的临界温度进行预测,计算值与实验值的绝对误差为 4.8K,相对误差为 ±0.8%;对 310 种化合物的临界体积进行预测,计算值与实验值的绝对误差为 $7.5cm^3 \cdot mol^{-1}$,相对误差为 ±2.3%;对 390 种化合物的临界压力进行预测,计算值与实验值的绝对误差为 2.1×10^5Pa,相对误差为 ±5.2%。

Joback 基团加和法有 41 种基团。Joback 基团参数已经收录在数据库 Joback.dat 文件中,每种基团作为一条记录,每条记录包含基团、基团种类及基团参数。

Joback 基团数据库中记录的定义如下:

```
CJoback = record
  Name: O5;
  Kind, Sub: O8;
  Na: Byte;
  Mw, DTc, DPc, DVc, DTb, DTf, DHf, DGf: Real;
  DCp: Array03;
end;
```

Joback.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

使用 Joback 基团加和法估算物质性质时,首先必须按 Joback 基团划分规定对物质进行基团拆分,得到基团的种数 M,每种基团序号及其数目,然后就可按式(1.1)~(1.8)计算得到物质的有关性质。由此编写了过程 GetJoback,调用 GetJoback 过程,首先从数据库中读入 Joback 法的基团值,随后进行性质计算,最后得到物质的有关性质。

过程 GetJoback 的功能参数表如下:

过 程 名　GetJoback

功　　能　从数据库中读入 Joback 法基团的值,计算有关性质。

入口参数　M:Byte,基团种数。

　　　　　IKG:IArrayM2,基团的序号及数目。

　　　　　GP:GroupProperties,性质选择。

出口参数　Tc:Real,临界温度,K。

　　　　　Pc:Real,临界压力,Pa。

　　　　　Vc:Real,临界体积,$cm^3 \cdot mol^{-1}$。

　　　　　Tb:Real,正常沸点,K。

　　　　　Tf:Real,凝固点,K。

　　　　　Hf:Real,标准摩尔生成焓,$kJ \cdot mol^{-1}$。

　　　　　Gf:Real,标准摩尔生成吉氏函数,$kJ \cdot mol^{-1}$。

　　　　　Cp0:Array03,气态物质的标准摩尔定压热容方程系数。

表中入口参数 IKG 被定义为 IArrayM2 类型变量,是个整数型的二维数组,每一行对应一种基团;各行的第一列存放基团的序号,第二列存放对应基团的数目。换言之,入口参数 IKG 就是物质基团拆分的信息。

表中性质选择参数 GP 被定义为集合变量,集合类型是 GroupProperties。该集合中的元素列举了上述的所有性质,定义如下:

```
GroupProperties = set of (jpTc, jpPc, jpVc, jpTb, jpTf, jpHf, jpGf, jpHv,
jpCp, jpAll);
```

通过选定集合变量GP为上述集合的某个子集时，就选择了相应的性质，可从数据库中得到所需要的基团信息并计算得到选定的性质。

如上所述，要用Joback基团加和法预测物质性质时，需要将物质拆分成基团，得到基团的种数M、每种基团序号及其数目。为了使用方便，可对一些物质预先进行基团拆分，把拆分得到的基团信息建成数据文件，供需要时使用。如对88种链烷烃进行基团拆分后，将这些物质的Joback基团信息数据建成数据文件Group.txt，这是个文本文件，每行对应一种物质，每行包含物质序号、物质中基团的种数M、每种基团序号及其数目。为了从数据文件中取出物质的Joback基团信息，编写了过程GetGroup，调用GetGroup过程，可从数据库读入烃类物质的Joback基团信息。

过程GetGroup的功能参数表如下：

过 程 名　GetGroup

功　　能　从数据库中读入物质的Joback(或UNIFAC)基团信息。

入口参数　Index: Byte，物质序号。

　　　　　FileName: string，物质的Joback基团信息数据库文件名。

出口参数　M: Byte，基团种数。

　　　　　IKG: IarrayM2，基团的序号及数目。

2. *本森方法*

此法由本森(S. W. Benson)于20世纪60年代至70年代发展并臻于完善。该方法引入了基团加和性的概念。这种基团以配位数大于2的多价原子为中心，并考虑其中紧邻原子或基团而形成。例如乙醇，由下列基团构成：



$$C—(C)(H)_3 + C—(C)(O)(H)_2 + O—(C)(H)$$

上述基团以第一个原子为中心，“—”号后面括弧内的为紧邻原子。又如乙酸，由下列基团构成：



$$C—(C)(H)_3 + CO—(C)(O) + O—(H)(CO)$$

其中CO代表羰基C═O。

本森及其同事由实验数据回归得到各种基团包括含氧、含氮、含卤素、含硫基团，以及杂环化合物和金属有机化合物的基团对$\Delta_f H_m^\ominus$、$C_{p,m}^\ominus$和$S_m^\ominus$的贡献，其中$C_{p,m}^\ominus$从300K至1500K。本森等还引入了各种校正，如扭曲校正、顺反校正、环校正、光学异构校正等，使预测准确度大为提高。$C_{p,m}^\ominus$的相对误差通常小于1%，$\Delta_f H_m^\ominus$的平均误差约3.7kJ·mol^{-1}，结构不过于复杂的物质，误差可小至1 kJ·mol^{-1}左右，$S_m^\ominus$的平均误差约3.1J·k^{-1}·mol^{-1}。由此可见，本森法已经达到相

当准确的程度。用本森法计算物质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$、$C_{p,m}^{\ominus}$和 $S_m^{\ominus}$ 的公式如下：

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(298K) = \sum_j n_j(\Delta H)_j + \sum_i (\Delta H_c)_i \qquad (1.9)$$

$$S_m^{\ominus}(298K) = \sum_j n_j(\Delta S)_j - R\ln\sigma + R\ln\eta + \sum_i (\Delta S_c)_i \qquad (1.10)$$

$$C_{p,m}^{\ominus}(T) = \sum_j n_j[\Delta C_p(T)]_j + \sum_i (\Delta C_{p,c})_i \qquad (1.11)$$

式中，n_j是分子中含有 j 种基团的数目，σ 是分子的对称数；η 是分子的对映异构体数；$(\Delta X)_j$是对应性质的第 j 种基团的参数值。$(\Delta X_c)_i$ 是 i 类型修正参数值（包括成环，顺、反式异构体修正，歪曲相互作用修正等）。以上公式中 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 的单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$；$S_m^{\ominus}$、$C_{p,m}^{\ominus}$的单位为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

3. 对称数

应用统计热力学原理计算熵的公式中含有 $R\ln\sigma$ 项，这是由于对称数为 σ 的分子，在转动中出现 σ 次相同的构型，故转动熵应扣除 $R\ln\sigma$。在估算熵的公式中都含有 $R\ln\sigma$ 项，其原因也在于此。

分子的对称数可由它绕对称轴转动时出现与原来分子相叠合的次数来确定。只要知道分子的立体构型，就能得出它的对称数。为了计算方便，可将对称数分成两部分：内对称数 $\sigma_{内}$ 和外对称数 $\sigma_{外}$。分子的对称数可由下式计算，

$$\sigma = \sigma_{内}\sigma_{外} \qquad (1.12)$$

外对称数是分子整体绕对称轴旋转 2π 时，出现相同构型的次数。例如丙酮分子有 1 个二阶对称轴，整个分子绕此轴旋转 2π 时出现两次相同的构型，所以 $\sigma_{外}=2$。若分子没有对称轴，则 $\sigma_{外}=1$。若分子只有一个 n 阶对称轴，则 $\sigma_{外}=n$；若分子有一个 n_1阶对称轴和一个 n_2阶对称轴，则 $\sigma_{外}=n_1\times n_2$。如果分子有三个或三个以上的对称轴，在计算 σ 时应注意其独立性，避免重复计算。

关于内对称数 $\sigma_{内}$，涉及分子的内旋转动。以丙酮分子为例作简单介绍。丙酮分子中的甲基，可以绕碳－碳单键旋转。当它转动 2π 时，这部分可出现三次相同的构型。碳－碳单键虽然不是整个分子的对称轴，但却是甲基的三阶对称轴。

若分子中某一部分内旋时有 n 阶对称轴，则这一部分的内对称数为 n；如果分子几个不同部分都有对称轴，那么分子的内对称数 $\sigma_{内}$ 等于各部分的内对称数的乘积。

把对称轴分为内对称数和外对称数是为了计算方便，但计算时要避免重复。总之，计算对称数是比较困难的，只有知道了分子的立体结构才能进行。本森等人已计算了百余种物质的 σ 值。表 1－1 列出几种有机化合物的 $\sigma_{内}$、$\sigma_{外}$ 和 σ 值。

表 1-1　几种物质的对称数

物质	$\sigma_{外}$	$\sigma_{内}$	σ	物质	$\sigma_{外}$	$\sigma_{内}$	σ
苯	6×2	1	12	甲醇	1	3	3
对甲酚	2	3	6	叔丁醇	1	3^4	81
甲烷	4	3	12	丙酮	2	3^2	18
1,3,5-三甲苯	2	3^4	162	乙酸	1	3	3
1,2,4-三甲苯	1	3^3	27	苯胺	2	1	2
环己烷	6	1	6	三甲胺	3	3^3	81

4. 对映异构体数

对映异构体是立体异构的一种。例如,手性分子与它的镜像互为对映异构体。如果分子有对映异构体,即分子的构象增多,微观状态数增加,使熵值增大,因此在计算熵的公式中要引进修正项($+R\ln\eta$), η 是分子的对映异构体数。

分子中含有手性碳原子(不对称碳原子),则这种化合物可能有对映异构体。当一个分子中含有 n 个不同的手性碳原子时,对映异构体的数目为 2^n;如果分子中所含的手性碳原子有两个(或几个)所连接的原子或原子团完全一样,则对映异构体的数目小于 2^n。无手性碳原子的化合物 $\eta=1$。

分子的对称数和对映异构体数涉及分子的立体结构,详细了解可参考有关文献。

本森基团加和法涉及的物质种类有碳氢化合物,含氧化合物,含氮化合物,含卤素化合物,含硫化合物,有机金属化合物(包括含有机磷、有机硼的化合物)。本森法基团包括 6 大类,25 个子类,总计有 485 个基团及各种校正值。本森法基团参数已经收录在数据库 Benson.dat 文件中,每种基团作为一条记录,每条记录包含基团、基团种类、基团参数及一些说明。

Benson 基团数据库中记录的定义如下:

```
CBenson = record
  Name: O26;
  Kind: Byte;
  Sub: O2;
  DHf, DS0: Real;
  DCp: ArrayDCp;
  TMemo, DMemo, EMemo, VMemo: O3;
end;
```

Benson.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

使用本森基团加和法估算物质性质时,首先必须按本森基团划分规定对物质进行基团拆分,得到基团的种数 M、每种基团序号及其数目,然后可按式(1.9)～(1.11)计算得到物质的有关性质。由此编写了过程 GetBenson,调用 GetBenson 过程,首先从数据库中读入本森基团加和法的基团值,随后进行性质计算,最后得到所需物质的有关性质。

过程 GetBenson 的功能参数表如下:

过 程 名　GetBenson

功　　能　从数据库中读入本森法的基团的值,计算有关性质。

入口参数　M:Byte,基团种数。

IKG:IarrayM2,基团的序号及数目。

GP:BensonProperties,性质选择。

出口参数　Hf:Real,298K 时的标准摩尔生成焓,$kJ \cdot mol^{-1}$。

DS0:Real,298K 时的标准摩尔熵,$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

Cp0:ArrayDCp,气态的标准摩尔定压热容,$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

表中入口参数 IKG 是物质的本森基团拆分信息。

表中性质选择参数 GP 被定义为集合变量,集合类型是 BensonProperties。该集合中的元素列举了上述的所有性质,定义如下:

BensonProperties = set of (bsHf, bsS0, bsCp, bsAll);

通过选定集合变量 GP 为上述集合的某个子集时,就选择了相应的性质,可从数据库中得到所需要的基团信息并计算得到选定的性质。

表中出口参数 Cp0 被定义为 ArrayDCp 类型变量,是实数型的一维数组,其元素依次存放 300K, 400K, 500K, 600K, 800K, 1000K, 1500K 时气态的标准摩尔定压热容。

如上所述,要用本森基团加和法预测物质性质时,需要将物质拆分成基团。同样,可对一些物质预先进行基团拆分,建成数据文件,供需要时使用。如对 88 种链烷烃进行基团拆分后,将这些物质的本森基团信息数据建成数据文件 BsGroup.txt,这是个文本文件,每行对应一种物质,每行包含物质序号、物质中基团的种数 M、每种基团的序号及其数目。为了从数据文件中取出物质的本森基团信息,编写了过程 GetBsGroup,调用 GetBsGroup 过程,可从数据库中读入链烷烃的本森基团信息。

过程 GetBsGroup 的功能参数表如下:

过 程 名　GetBsGroup

功　　能　从数据库中读入物质的本森基团信息。

入口参数　Index::Byte,物质序号。

　　　　　FileName:string,物质的本森基团信息数据库文件名。

出口参数　M:Byte,基团种数。

　　　　　IKG:IarrayM2,基团的序号及数目。

　　　　　Sigmaext:Word,外对称数 $\sigma_{外}$。

　　　　　Sigmaint:Word,内对称数 $\sigma_{内}$。

　　　　　Eta:Word,对映异构体数 η。

由基团贡献法预测物质性质的主程序框图见图 1-1,由图可见,首先需要输入模型参数 Mo,如果 Mo 取'J'表示用 Joback 法,取'B'表示用 Benson 法。随后输

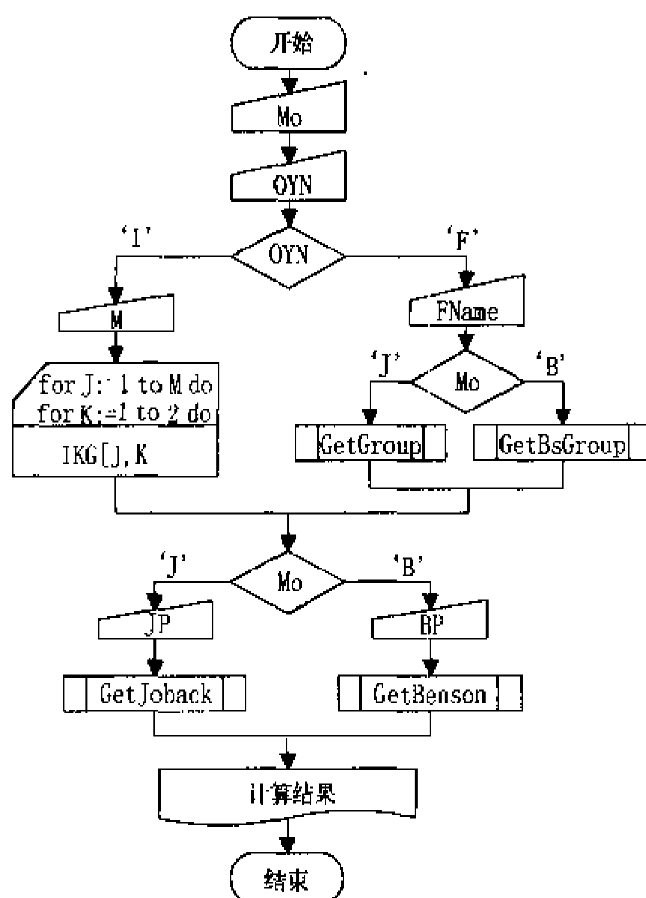


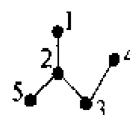
图 1-1　基团贡献法预测物质的性质

入控制参数 OYN,当 OYN 取'I'表示需要由键盘输入数据,这时需要输入基团的种类数 M 及不同种类基团所对应的序号及其基团数目 IKG[M,2];当 OYN 取'F'表示由数据文件输入数据,这时需要输入数据文件名 FName,然后再调用对应的过程 GetGroup 或 GetBsGroup 从数据文件读入有关基团的序号及其基团数目。接着根据控制参数 Mo 的值不同分别输入需要计算的性质 JP 或 BP,最后调用对应的过程 GetJoback 或 GetBenson 从数据库读入有关基团的参数值,并计算得到所选

的性质，打印结果后程序结束。

1.1.3 拓扑方法

应用拓扑学预测化学性质的方法是建立在拓扑学和图论基础之上的一种方法。这种方法首先要对分子进行拓扑分析，通常先画一张图，图中将分子中的原子用点来表示，连接原子的键表示为直线段，线段的长度和角度都无关紧要。这种对分子进行拓扑分析的图称为化学图，图中氢原子通常被省略。例如异戊烷($CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$)的化学图可以用右图表示，图中的数值表示碳原子的编号。



在图论中，表示原子的点叫顶点，而表示原子间键的线段称为边，它用这种抽象的方法来表达分子的结构。分子的化学图画出来后，就比较容易求出该图的某个指数，从而得到一个能表征该图的数值。拓扑方法依据的是这样一个假设：分子的结构能用数学方法精确刻划，而用数学方法确定的参数又能与实验中测得的性质存在相关关系。因此只需要选择一种给分子赋值的数学方法，然后把这些数值与已知的化学性质数据库建立相关关系就行了。

因此，人们为了解决一些实际问题，或为解释一些规律性，相继以拓扑矩阵为基础，建立了一系列反映分子结构的拓扑指数。下面介绍两种常用的拓扑矩阵。

1. 连接矩阵

连接矩阵 $\mathbf{A}$ 的元素 A_{ij} 是：

$$A_{ij}=\begin{cases}1 & \text{原子 } i \text{ 和 } j \text{ 形成键}\\ 0 & \text{没有键合}\end{cases}$$

例如异戊烷的连接矩阵为：

$$\begin{bmatrix}0 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

用连接矩阵来表示有机分子结构，可以预测一系列异构体的数目，并能反映分子的连接情况。

2. 距离矩阵

在图论中，任意两顶点间的距离就是从一个顶点出发沿最短路径到另一个顶点时所穿越边的数目。可以用矩阵表示原子间距离的信息，这种矩阵称为距离矩

阵,可以根据分子的化学图建立距离矩阵。对于非环分子骨架的距离矩阵很直观,距离矩阵可以反映分子间作用力的大小。距离矩阵 $\boldsymbol{D}$ 的元素 D_{ij} 是:

$$D_{ij} = \text{顶点 } i、j \text{ 的距离}$$

例如异戊烷的距离矩阵可表示为:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 2 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 3 \\ 2 & 1 & 2 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

在讨论了分子结构和拓扑矩阵后,就可以定义一些指数来反映分子的拓扑性质,理想的拓扑指数应能反映分子骨架中原子的种类、数目及键的数目,不饱和键的位置及数目,环的大小及数目等方面的信息。将这些特征用数字表示,经过一定的运算,就可以建立代表分子拓扑信息的指数。

化学家们考虑的第一个拓扑指数就是化学图中的顶点数,对烃类物质即分子的碳原子数 n_C。就直链分子来说,碳原子数是一个很合适的指数,但对支链分子就不那么合适了。

第一个能表征分子'支链性'的拓扑指数是维纳指数。它是由布鲁克林学院的H.维纳在1947年提出的,是以图论的距离概念为基础的。分子的维纳指数等于该分子的所有原子对的图论距离值的总和。在距离矩阵中,以对角项为界,呈对称性,它的一边的元素之和即为维纳指数 W:

$$W = \sum_{i>j} D_{ij} \tag{1.13}$$

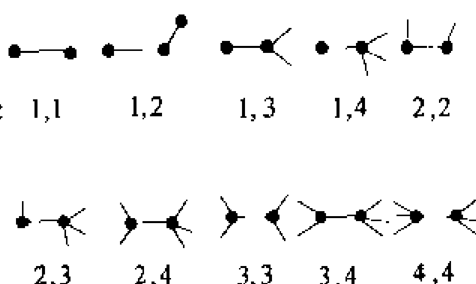
维纳将距离矩阵中 $D_{ij}=3$ 的原子对的数称为极性数 p,又称为三步数。例如异戊烷的维纳数 $W=18$, $p=2$。

3. 连接性指数

Randic 指数依据的是拓扑学上度的概念。任何顶点的度等于与它相连的其他顶点的个数。在计算 Randic 指数时,需赋予每条边一个'值',该值的大小取决于这条边所连起来的顶点的度。具体地说,一条边的值是它所连接的两顶点的度的积的平方根的倒数。一个分子的 Randic 指数等于此分子所有边的值之和。

Randic 在研究烷烃分子分支数目与物理性质的关系时发现,烷烃骨架中,每个碳原子分支的多少对分子的性质有很大影响。如果把分子中每个碳原子用相应的点价 δ 来表示,每一个 C—C 键可以用相应的 δ 值来表示。Randic 认为烷烃异构体分子中,构成键的碳原子点价不同,相应的键也不同。烷烃中的键可分为10

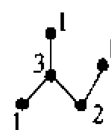
种类型，如右图所示，图中的数值越大，说明构成该键的原子相邻基团越多，分支也越多，从图上可以看出，从左到右，分支越来越多。Randic 把每个键中两原子的点价相乘，再取平方根的倒数作为“分支指数”，把各键的分支指数相加，即得连接指数，用来反映分子中分支的多少，并同开链烷烃的多种物理性质相联系。一组异构体中，如果分支越多，表示键的原子点价也越大，相应的指数也越小。



烷烃中 10 种 δ 值不同的键

分子连接性指数法假定：用来表示分子结构和若干性质间的定量关系所需的信息，表征于由非氢原子和键构成的隐氢式中。分子的性质和由隐氢式计算得到的连接性指数间存在某种函数关系，这是用分子连接性指数方法分析结构-性质关系的基础。

定义碳原子点价：$\delta = 4 - h_i$，h_i 表示与该原子成键的氢原子数。例如异戊烷的隐氢式如右图，骨架中原子附近的数字表示点价，用点价表示分子中的所有键：(1,3)，(1,3)，(3,2)，(1,2)。



分子连接性指数也用点价乘积平方根的倒数来表示。它是根据分子构型计算出来的常数，反映了分子的连接情况和分支的多少。分子连接性指数的计算项目可分为：0 阶项 ${}^0\chi$、一阶项 ${}^1\chi$、二阶项 ${}^2\chi$、三阶项 ${}^3\chi$ 以及更高阶项 ${}^n\chi$。计算公式分别为：

$$^0\chi = \sum (\delta_i)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.14}$$

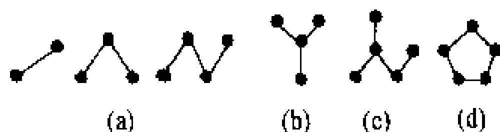
$$^1\chi = \sum (\delta_i\delta_j)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.15}$$

$$^2\chi = \sum (\delta_i\delta_j\delta_k)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.16}$$

$$^n\chi = \sum (\delta_i\delta_j\delta_k\cdots\delta_n)^{\frac{1}{2}} \tag{1.17}$$

式中 $i,j,k,\cdots$ 表示分子中依次排列的各碳原子。

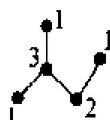
在计算 ${}^n\chi$ 值时，必须根据需要把分子剖析成若干不同的子图（碎片），例如，可以把骨架解剖成包含一个键、二个键、三个键……的路径子图或其他类型的子图。一般来说，可以分解成如下类型的几种子图：



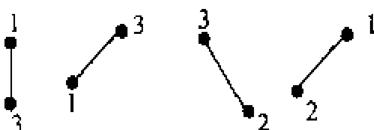
根据图论的知识，这些子图称为：(a)路径(1,2,3 级)，(b)簇(3 级)，(c)路径/

簇(4级),(d)链(5级)。根据这些子图计算的指数,可分别在 χ 右下角加 p、c、pc 或 ch 以示区别。

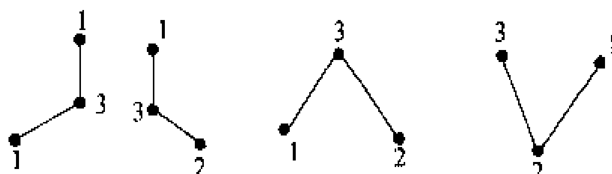
以异戊烷为例,隐氢式为:



如分解成一级路径子图,即为:



共有4个子图。如分解成二级路径子图,即为:



也有4种,将这些子图的点价相乘,取平方根的倒数,再将各子图的指数值相加,就可得到分子连接性指数。

异戊烷还可分解成一个簇项和一个路径/簇项子图,表示如下:



相应地根据这些项算得的分子连接性指数也称为簇项指数和路径/簇项指数,不难看出,这两种子图项的阶数必须为3阶和4阶以上。

如果考虑子图的类型,那么分子连接性指数的一般表示式为:

$$^{m}\chi_{t}=\sum_{j=1}^{n_m}{}^{m}S_{j}=\sum_{j=1}^{n_m}\prod_{i=1}^{m+1}(\delta_{i})_{j}^{-\frac{1}{2}} \tag{1.18}$$

式中,t 代表子图的种类,即"路径"、"簇"、"路径/簇"等,m 表示指数 χ 的阶,n_m 表示阶为 m 的 t 类型子图的数目,j 是子图序号,δ_i 表示原子的点价。

仍以异戊烷为例,0阶指数实际就是点价平方根倒数之和:

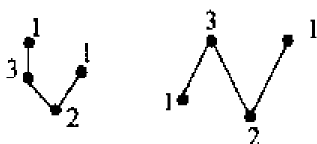
$$^{0}\chi=\frac{1}{\sqrt{1}}+\frac{1}{\sqrt{1}}+\frac{1}{\sqrt{3}}+\frac{1}{\sqrt{2}}+\frac{1}{\sqrt{1}}=4.284$$

一阶项为: $$^{1}\chi=\frac{1}{\sqrt{1\times3}}+\frac{1}{\sqrt{1\times3}}+\frac{1}{\sqrt{2\times3}}+\frac{1}{\sqrt{1\times2}}=2.270$$

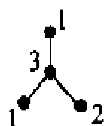
二阶项为： $$^{2}\chi=\frac{1}{\sqrt{1\times3\times1}}+\frac{1}{\sqrt{1\times3\times2}}+\frac{1}{\sqrt{1\times3\times2}}+\frac{1}{\sqrt{1\times2\times3}}=1.802$$

对于 3 阶项就有两种类型的子图、路径和簇，必须用 p 和 c 区别。

异戊烷的 3 阶路径子图为：



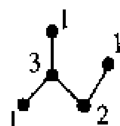
簇项子图为：



因此， $$^{3}\chi_{p}=\frac{1}{\sqrt{1\times3\times2\times1}}\times2=0.816$$

$$^{3}\chi_{c}=\frac{1}{\sqrt{1\times3\times1\times2}}=0.408$$

异戊烷没有序长为 4 的路径项，也无 $^{4}\chi_{c}$，只有路径/簇项，其子图为：



$$^{4}\chi_{pc}=\frac{1}{\sqrt{1\times1\times3\times2\times1}}=0.408$$

Randic 指数存在下列问题：含不饱和键的化合物不符合这一规律；对含有杂原子的分子不能处理；环状化合物不能处理，因为键的数目比开链烃多 1。实际上 Randic 指数只能用于开链烷烃。对于分子中含有不饱和键或杂原子的情况，如果还是用上面点价的概念计算 χ 项，势必会忽略许多重要的因素，使多种类型的化合物只要分子骨架相同就会得到相同的分子连接性指数，因而失去了应具有的意义。有必要加以修正。

修正包括三个方面：

(1)环状结构的影响

环状结构的键相对于开链烃多一，所以对于环状结构必须减去一个键。例如环已烷，全部的 $^{1}\chi$ 键值为 3.00，从中减去 $\frac{1}{\sqrt{2\times2}}$，即 0.5，校正后得到的 $^{1}\chi=2.50$，芳烃也可以同样处理，但计算 $^{m}\chi$ 项时不考虑饱和度。

(2)不饱和度的影响

不考虑键的类型(如 π 键、σ 键),都把它们同样看待,亦即把双键当作两个键,三键看成三个键。例如,丁二烯分子校正后的点价为:



这种点价用 δ^v 表示,以示区别。计算得到的连接性指数称为价指数,用 ${}^m\chi^v$ 表示。可以证明,丁二烯的 ${}^1\chi^v$ 和丁烷的 ${}^1\chi^v$ 是不同的。这样就可用 ${}^m\chi^v$ 项把两种结构区分开来了。

δ^v 的一般表示式为:$\delta^v = Z^v - h$,Z^v 是原子的价电子数目,h 是隐氢图中氢原子数目。

(3)杂原子的影响

杂原子的点价也用 δ^v 表示,$\delta^v = Z^v - h$,Z^v 是杂原子的价电子数目,部分杂化状态的原子点价列于表1-2。

表1-2　部分杂化状态的原子点价

基团	δ^v	基团	δ^v	基团	δ^v
NH_4^+	1	=N—(吡啶中)	5	=O	6
NH_3	2	—N=(季铵中)	6	—O(硝基上)	6
$—NH_2$	3	—N=O	6	O—(羟基)	6
—NH	4	H_3O^+	3	O(呋喃中)	6
=NH	4	H_2O	4	F	7
—N<(三价)	5	—OH	5		
≡N	5	—O—	6		

由于卤素原子具有相同的价电子数,就产生了相同的 δ^v 值。因此,卤素原子的 δ^v 必须在更高级的量子结构水平上定义。对卤素原子的校正必须考虑到内层非价电子,这些内层非价电子也决定了原子的某些性质。考虑上述情况后,将计算杂原子点价的通式修正为:

$$\delta^v = \frac{Z^v - h}{Z - Z^v - 1} \tag{1.19}$$

式中,Z 是核外总电子数,Z^v 是最外层价电子数。

例如,对氯代烃中的氯来说,核外共有17个电子,其中 $Z^v=7$,$Z=17$,$\delta^v = \dfrac{(7-0)}{(17-7-1)} = 0.78$。

根据上面的一些规则、计算公式,就可计算出一些常见分子的连接性指数了。

该指数反映了结构中双键、叁键及杂原子的电子及轨道结构方面的信息，这样，事实上也是给分子连接性指数赋予了物理意义。

如上所述，只要知道分子中原子的种类及连接形式，就可计算分子连接性指数。首先把分子隐氢图分解成若干子图(路径、簇、链等)，然后将每个原子的点价代入式(1.18)进行运算，即可得到各连接性指数。为了使用方便，可预先计算一些物质的拓扑指数，把计算得到的这些物质的拓扑指数建成数据库，供需要时使用。如对88种链烷烃的拓扑指数数据建成数据库Topology.dat文件，每种物质作为一条记录，每条记录包含物质序号，物质名称，物质符号，物质的维纳指数、三步数及各阶连接性指数值。

链烷烃的拓扑指数数据库中记录的定义如下：

```
CXi = record
  ID, Nc: Byte;
  Name, CName: O26;
  Symbol: O10;
  W: Word;
  P3: Byte;
  X: ArrayXi;
end;
```

Topology.dat是由上述定义的CXi记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的拓扑指数信息，编写了过程GetXi，调用GetXi过程，可从数据库读入链烷烃的拓扑指数信息。

过程GetXi的功能参数表如下：

过 程 名　GetXi

功　　能　从数据库中读入物质的拓扑指数值。

入口参数　M:Byte，拓扑指数的数目。

　　　　　N:Byte，物质数。

　　　　　AM:IarrayM，拓扑指数的序号。

　　　　　AN:IarrayN，物质序号。

出口参数　Name:SArrayN26，物质名称。

　　　　　Symbol:SArrayN12，物质代号。

　　　　　Axi:ArrayMN，各物质的拓扑指数值。

表中出口参数Axi被定义为ArrayMN类型变量，是个实数型的二维数组，每一行对应一种物质，存放对应物质的各种拓扑指数值；其中第0列为碳原子数n_C，接着各列为各阶连接性指数，依次是${}^0\chi$，${}^1\chi$，${}^2\chi$，${}^3\chi_p$，${}^3\chi_c$，${}^4\chi_p$，${}^4\chi_c$，${}^4\chi_{pc}$，${}^5\chi_p$，${}^5\chi_c$，

${}^5\chi_{pc}$,${}^6\chi_p$,${}^6\chi_c$,${}^6\chi_{pc}$,最后是维纳指数 W、三步数 p。

连接性指数与物质性质的相关关系以统计方法为基础。通过对一系列化合物分子的拓扑结构和物质性质数据进行分析,用统计方法建立一个能关联所研究物质性质的数学模型。设该类物质的性质与其分子的连接性指数间存在某种函数关系,函数关系可以通过对物质性质的实验值与分子的连接性指数进行多元线性回归方法来获得。以一系列物质的某一性质为因变量 y,其对应的连接性指数或其他拓扑指数为自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$。设变量 y 随自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 之间的线性组合多项式为以下形式:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \cdots + b_mx_m \tag{1.20}$$

采用多元线性回归方法可以得到上述模型的系数。如果所建立的模型能在化合物的拓扑结构基础上全面地反映被研究对象的性质,该模型就可用来估算与预测所研究化合物的性质。

多元线性回归方法已经编制为过程 Mlinear 和 SMlinear,过程在单元 Maths 中,有关方法的详细介绍及其功能参数表参见附录6。过程 Mlinear 为一般的多元线性回归,而过程 SMlinear 为逐步多元线性回归,它通过对各变量方差贡献的显著性校验逐一选出或剔除回归方程的某些变量,使最终的回归方程只保留重要的变量。

例如要寻找饱和烷烃的沸点和烷烃拓扑指数之间的关系,可将烷烃的沸点值作为因变量 y,而烷烃的拓扑指数作为自变量 x,这里可将${}^0\chi$ 作为 x_1、${}^1\chi$ 作为 x_2、${}^2\chi$ 作为 x_3、${}^3\chi_p$ 作为 x_4、…。然后对 $y-x$ 数据系列进行多元线性回归分析,最后就可得到多元线性方程的系数。

由拓扑方法关联物质性质的主程序框图见图1-2,由图可见,首先需要输入所选定的拓扑指数的个数 M。接着输入控制参数 OYN,当 OYN 取'A'表示按数据库次序选定拓扑指数,当 OYN取'I'表示由键盘输入拓扑指数的序号选定拓扑指数。然后输入控制参数 Md,当 Md 取'B'时,需要输入选择的关联性质 AP 的值及物质数 N;接着输入控制参数 OYN,当 OYN 取'A'时,表示按数据库次序选定物质,当 OYN 取'R'时,表示由输入物质的序号选定物质,接着依据物质的序号调用过程 GetProperty 从数据库中读入物质的有关性质;当 Md 取'F'时,需要输入关联性质的名称及物质性质数据文件的文件名,当 OYN 取'A'时,表示按数据库次序选定物质,当 OYN 取'R'时,表示由输入物质的序号选定物质,接着从物质性质数据文件中读入物质的有关性质。最后调用过程 GetXi 从数据库中读入有关物质的拓扑指数,接着选择关联方法 Mc,当 Mc 取'M'表示用所选的全部拓扑指数进行回归,当 Mc 取'S'时表示按最佳条件(程序自动选取最合适的拓扑指数)进行回归,分别调用过程 Mlinear 或 SMlinear 进行多元线性回归,打印回归结果后程序结

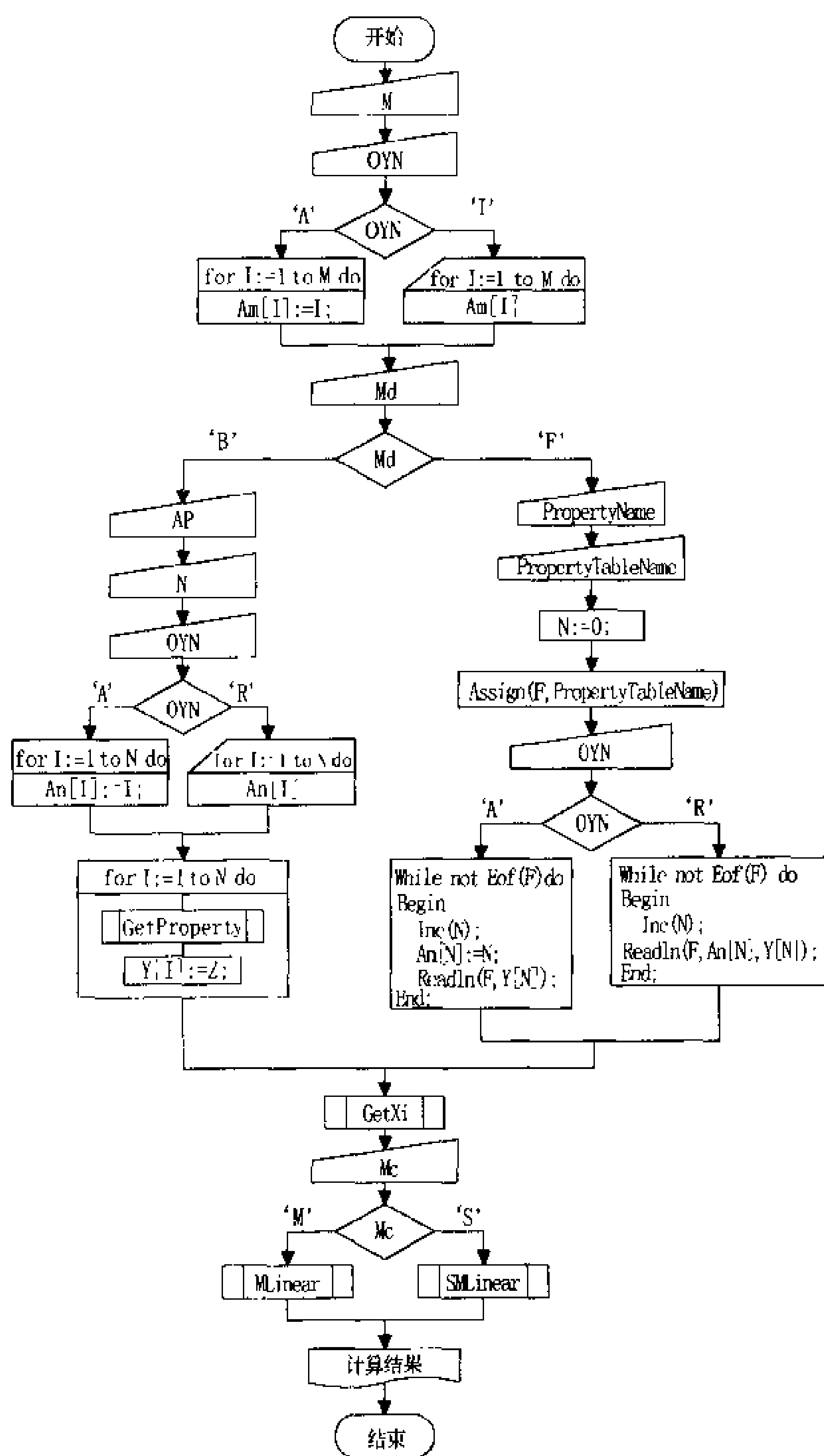


图 1-2 拓扑方法关联物质性质

束。

1.1.4 理论方法

统计力学告诉我们,如果有了平动能级、转动能级、振动能级等微观的物质特性,可以利用从微观到宏观的统计力学方法,从理论上计算气体物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$、$C_{p,m}^\ominus$和 $S_m^\ominus$。由光谱实验可以提供部分微观的物质特性,事实上,有些物质的热容和熵就是根据光谱数据由统计力学得到的。

标准摩尔吉布斯自由能函数的定义是$[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T$,其中 $G_m^\ominus(T)$是温度 T 时物质的标准摩尔吉氏函数,$H_m^\ominus(0K)$是温度为 0K 时的标准摩尔生成焓。利用标准摩尔吉布斯自由能函数以及 0K 时的标准摩尔生成焓,可求得标准摩尔反应吉氏函数、反应的标准平衡常数和物质的标准化学势,详见第 3 章的有关部分。标准摩尔自由能函数可由统计力学方法求得,许多物质在不同温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数值已经汇编成表格,可从有关手册中查得。

为了使用的方便,现将常用物质的标准摩尔吉布斯自由能函数以及 0K 时的标准摩尔生成焓数据收录在统计函数数据库之中。统计函数数据库 Statist.dat 收集了 173 个常用物质在 298.15～1200K 范围内 11 个温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值以及 0K 时的标准摩尔生成焓。每种物质作为一条记录,每条记录包含物质分子式、物质名称及该物质的有关性质。

统计函数数据库中记录的定义如下:

```
CStatist = record
    Formula: C12;
    Name, CName: C26;
    DG: ArrayDG;
    H0: Real;
  end;
```

Statist.dat 是由上述定义的记录所组成的类型文件。

为了从数据库中取出物质的标准摩尔吉布斯自由能函数和 0K 时的标准摩尔生成焓,编制了过程 GetStatist,通过调用 GetStatist 过程,可得到一些常见物质在 298.15～1200K 范围内几个温度下的标准摩尔吉布斯自由能函数值以及 0K 时的标准摩尔生成焓。

过程 GetStatist 的功能参数表如下:

过 程 名　GetStatist

功　　能　从数据库中读入物质的标准摩尔吉布斯自由能函数和 0K 时的标准摩尔生成焓。

入口参数 Index:Byte,物质序号。

出口参数 AName:O26,物质名称。

DG:ArrayDG,标准摩尔吉布斯自由能函数,$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

H0:Real,0K 时的标准摩尔生成焓,$J \cdot mol^{-1}$。

表中出口参数 DG 被定义为 ArrayDG 类型变量,是个实数型的一维数组,其元素依次存放 298.15K, 300K, 400K, 500K, 600K, 700K, 800K, 900K, 1000K, 1100K, 1200K 时的标准摩尔吉布斯自由能函数。

1.2 *pVT* 关系计算

1.2.1 立方型状态方程

1. 范德华方程

最早提出的实际流体的状态方程是范德华(van der Walls)方程,它的形式为:

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \tag{1.21}$$

或

$$p = \frac{RT}{V_m^2 - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{1.22}$$

利用式(1.22),可由 T, V_m 直接计算求得 p。

范德华方程是个二参数的状态方程。a、b 称为范德华参数,它与物质的特性有关,可由具体物质的 pVT 实验数据,用最小二乘法求取。某些物质的范德华参数可以在有关的手册及书籍中查得。当缺少 a、b 值时,也可采用通常的临界状态处理法求取状态方程参数,将状态方程参数表达为临界参数的函数。对于范德华方程,可求得:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \tag{1.23}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \tag{1.24}$$

范德华方程还可变换成如下形式:

$$V_m^3 - (b + \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \tag{1.25}$$

可见,范德华方程是个关于体积的立方型方程。立方型状态方程是能够体现液体和气体性质的最低阶的方程,因而受到相当的重视。

2. RK 方程

由于范德华方程形式简单,准确度不够高,因此在范德华方程基础上进行了许

多修正，发展了一些其他形式的立方型状态方程。这里我们只限于讨论二参数的RK(Redlich-Kwong)方程，它已被广泛应用于工程计算，其形式为：

$$\left[p+\frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m+b)}\right](V_m-b)=RT \tag{1.26}$$

或

$$p=\frac{RT}{V_m-b}+\frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m+b)} \tag{1.27}$$

式中的参数 a、b 也为物质的特性参数。与范德华方程的处理方法一样，最好从 pVT 实验数据用最小二乘法拟合求取，但缺乏这些数据时，也可根据临界状态的处理方法由临界参数计算 a、b：

$$a=\frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{p_c} \tag{1.28}$$

$$b=\frac{0.0867RT_c}{8p_c} \tag{1.29}$$

RK 方程在已有的两参数状态方程中，其预测准确度属最好的方程之一。需要指出，计算精度还取决于求算方程参数 a、b 值的方法。若用实验数据求算参数，内插时有较好的精度，外推时偏差较大。若用临界性质求算方程参数，由于这些数值都是从一个点，即临界点的数据计算的，用由此产生的参数计算流体的 pVT 关系，其计算精度就比较差。

3. 由 T,p 计算 V

由于立方型方程是关于体积的三次方程，因而由 T,p 计算 V 就需求解三次方程。为了计算方便，通常将立方型方程以压缩因子 Z 的三次方程形式来表示。

(1)范德华方程的正规形式

范德华方程两边同乘以 $(p/RT)^3$，经整理得到：

$$Z^3-\left(\frac{bp}{RT}+1\right)Z^2+\frac{ap}{R^2T^2}Z-\frac{abp^2}{R^3T^3}=0 \tag{1.30}$$

令

$$A=\frac{ap}{R^2T^2} \tag{1.31}$$

$$B=\frac{bp}{RT} \tag{1.32}$$

式(1.30)则可写成

$$Z^3-(B+1)Z^2+AZ-AB=0 \tag{1.33}$$

若记三次方程式的三个系数为：

$$a_1=-(B+1) \tag{1.34}$$

$$a_2=A \tag{1.35}$$

$$a_3 = -AB \tag{1.36}$$

于是,式(1.33)可写成如下正规形式:

$$Z^3 + a_1Z^2 + a_2Z + a_3 = 0 \tag{1.37}$$

将计算范德华方程系数编成过程 VDW。

过程 VDW 的功能参数表如下:

过 程 名 VDW

功　　能 计算范德华方程压缩因子三次方程的系数。

入口参数 Md:Byte;控制变量,取值 0、1、2。

0——输入临界参数 Tc,Pc;

1——输入状态方程参数 Ac,Bc;

2——相同温度再次调用本过程。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

出口参数 a1,a2,a3:Real,三次方程的系数。

全程常量 Rgas。

全程变量 Tc,Pc:Real(入)。

Ac,Bc:Real(Md=0 时,出)。

单元变量 Rt1,Rt2,Aa,Bb:Real。

(2)RK 方程的正规形式

同样,RK 方程式(1.26)可表示成压缩因子 Z 的三次方程形式,若令

$$A = \frac{ap}{R^2T^{2.5}} \tag{1.38}$$

$$B = \frac{bp}{RT} \tag{1.39}$$

RK 方程可表达成

$$Z^3 - Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \tag{1.40}$$

与式(1.37)三次方程的正规形式比较,三次方程的系数为

$$a_1 = -1 \tag{1.41}$$

$$a_2 = A - B^2 - B \tag{1.42}$$

$$a_3 = -AB \tag{1.43}$$

同样,将求取 RK 方程系数编成过程 RK。

过程 RK 的功能参数表如下:

过 程 名 RK

功　　能 计算 RK 方程压缩因子三次方程的系数。

入口参数 Md:Byte;控制变量,取值0、1、2。
0——输入临界参数 Tc,Pc;
1——输入状态方程参数 Ac,Bc;
2——相同温度再次调用本过程。
T:Real,温度,K;
P:Real,压力,Pa;
出口参数 a1,a2,a3:Real,三次方程的系数。
全程常量 Rgas。
全程变量 Tc,Pc:Real(入)。
Ac,Bc:Real(Md=0时,出;Md=1时,入)。
单元变量 Rt1,Rt25,Aa,Bb:Real。

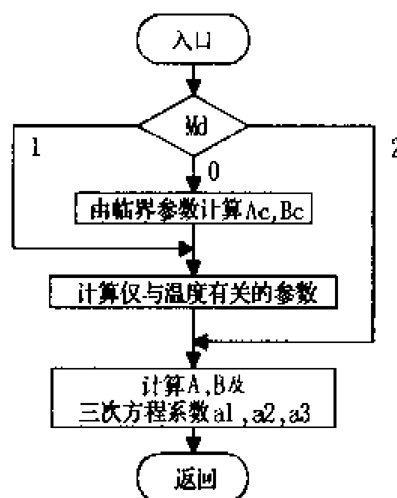


图1-3 过程VDW及RK的框图

因而,各种形式的立方型状态方程经变换后均能表达成压缩因子 Z 的三次方程,即式(1.37),只是三次方程的系数应由各自的状态方程所决定。

过程VDW、RK的框图见图1-3。计算得到三次方程的系数后,进一步求解三次方程(1.37),即可求得压缩因子 Z,从而求得体积 V。下面介绍一元多次方程的求解方法。

(3)一元多次方程的求解

求解一元多次方程可采用迭代法,如:牛顿法、弦截法或解析法。

①牛顿法 牛顿法的迭代公式为:

$$Z^{(r+1)} = Z^{(r)} - \frac{f(Z^{(r)})}{f'(Z^{(r)})} \tag{1.44}$$

其中

$$f(Z) = Z^3 + a_1Z^2 + a_2Z + a_3 \tag{1.45}$$

$$f'(Z) = 3Z^2 + 2a_1Z + a_2 \tag{1.46}$$

进行迭代时,需先假定 Z 的初值,并计算出相应的 $f(Z)$ 和 $f'(Z)$,代入(1.44)式求得新的 Z 值。反复迭代直至函数 $f(Z)$ 的绝对值小于所规定的精度值。这时的 Z 值,就是要求的压缩因子 Z。根据这一原理编写了过程Newton,过程框图见图1-4。

过程Newton的功能参数表如下:

过 程 名 Newton
功　　能 牛顿法求解立方型方程的气相压缩因子。
入口参数 a1,a2,a3:Real,三次方程的系数。

Eps: Real,迭代精度,一般取 10^{-4}。

出口参数 Z: Real,气相压缩因子。

调用函数 Fz: Real。

在过程中要调用函数 Fz,函数 Fz 按式(1.45)计算压缩因子三次方程的函数值。

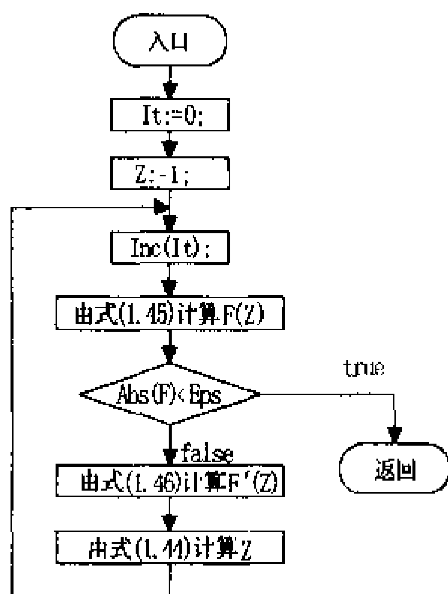


图 1-4 过程 Newton 的框图

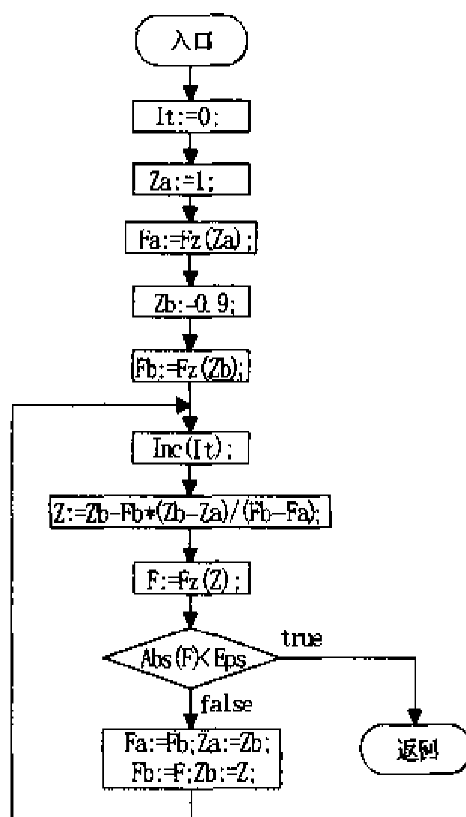


图 1-5 过程 Cut 的框图

②弦截法 弦截法的迭代公式为:

$$Z^{(r+1)} = Z^{(r)} - f(Z^{(r)})\frac{Z^{(r)} - Z^{(r-1)}}{f(Z^{(r)}) - f(Z^{(r-1)})} \tag{1.47}$$

使用弦截法求解时,Z 需要两个初值,如假定 $Z^{(r-1)}=1$,$Z^{(r)}=0.9$,由式(1.45)计算 $f(Z^{(r-1)})$、$f(Z^{(r)})$,代入式(1.47)求得 $Z^{(r+1)}$值。然后以 $Z^{(r)}$取代 $Z^{(r-1)}$,以 $Z^{(r+1)}$取代 $Z^{(r)}$,其对应的函数值也作相应的取代,重复上述计算,反复迭代,直至 $f(Z^{(r+1)})$的绝对值小于指定的精度为止。这时的 $f(Z^{(r+1)})$即为方程的零点,$Z^{(r+1)}$就是方程的解。由此编写了过程 Cut,过程框图见图 1-5。

过程 Cut 的功能参数表如下:

过 程 名 Cut

功　　能 弦截法求解立方型方程的气相压缩因子。

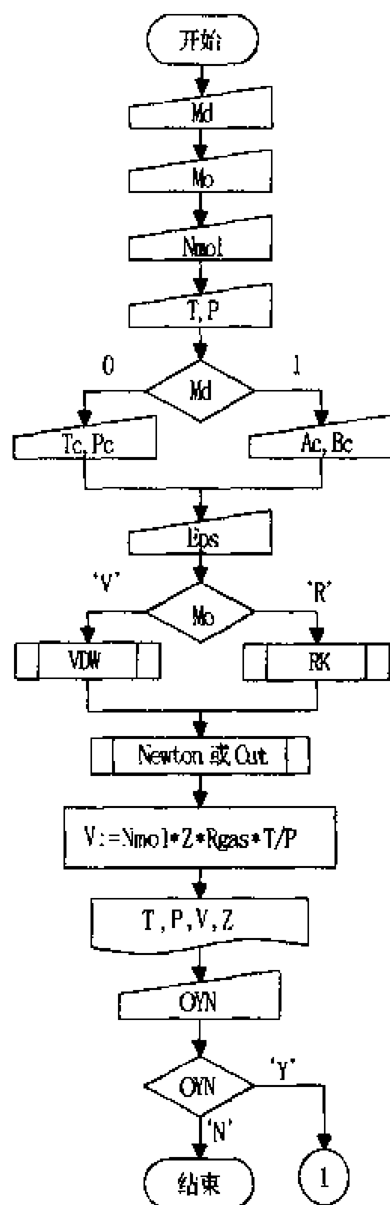


图1-6　迭代法计算气体体积的主程序框图

入口参数　a1,a2,a3:Real,三次方程的系数。

　　　　　Eps:Real,迭代精度,一般取 10^{-4}。

出口参数　Z:Real,气相压缩因子。

调用函数　Fz:Real。

由于迭代法是数值求解法,给定初值后仅能求得方程的一个根,迭代收敛与否与初值的设定和函数的性能有关。在一般情况下,根据立方型方程的特点,迭代法仅适宜于求解气相压缩因子。

由迭代法求解压缩因子及体积的主程序框图见图1-6。首先需要输入控制参数Md,Md=0时,需要输入临界参数Tc、Pc,计算状态方程参数Ac、Bc;Md=1时则直接输入状态方程参数Ac、Bc;在一般情况下由临界参数Tc、Pc计算状态方程参数Ac、Bc的值,取Md=0。接着输入模型参数Mo,物质的量Nmol,温度T和压力P。随后输入迭代精度Eps,Eps一般取 10^{-4}。输入结束后只要调用过程VDW或RK以及过程Cut或Newton即可求得气相压缩因子,由温度T和压力P及压缩因子Z就可求得体积V。

③解析法　除了迭代法,解立方型方程还可用解析法。根据求解三次方程的卡当法及三角解析法,给出式(1.37)解的公式。

令
$$Z = x - \frac{1}{3}a_1 \tag{1.48}$$

代入式(1.37)得

$$x^3 + \left(a_2 - \frac{a_1}{3}\right)x + \left(a_3 - \frac{a_1a_2}{3} + \frac{2a_1^3}{27}\right) = 0 \tag{1.49}$$

设
$$m = a_2 - \frac{a_1^2}{3} \tag{1.50}$$

$$n = a_3 - \frac{a_1a_2}{3} + \frac{2a_1^3}{27} \tag{1.51}$$

于是式(1.49)变为以下标准式

$$x^3 + mx + n = 0 \tag{1.52}$$

三次方程的判别式为

$$\Delta=\frac{n^2}{4}+\frac{m^3}{27} \tag{1.53}$$

根据Δ取值情况分别讨论如下：

(1) 当Δ> 0时,仅有一个实根：

$$x=\left[-\frac{n}{2}+\sqrt{\Delta}\right]^{\frac{1}{3}}+\left[-\frac{n}{2}-\sqrt{\Delta}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{1.54}$$

(2) 当Δ=0时,有三个实根,且至少有两个根相等。

(3) 当Δ< 0时,有三个不等的实根。

对(2),(3)二种情况,其根由下式给出：

$$x_k=2\sqrt{-\frac{m}{3}}\cos\left(\frac{\phi}{3}+\frac{2k\pi}{3}\right) \qquad k=0,1,2 \tag{1.55}$$

式中,ϕ 是弧度,可由下式计算：

$$\cos\phi=-\frac{n}{2}\left(-\frac{m^3}{27}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.56}$$

因此,解三次方程可以得到三个根:一个实根和两个虚根,或是三个实根。虚根是没有物理意义的,所以前者对应于临界点以上的情况,后者对应于临界点以下的情况。当Δ<0时有三个实根,其中最大的根为气相压缩因子,最小的根为液相压缩因子,当中一个根没有物理意义。

根据以上原理,编制了用解析法求解立方型方程压缩因子的过程 Root。过程框图见图1-7。在过程中需调用过程SwapR交换压缩因子的位置,使压缩因子从大到小排列。

过程 Root 的功能参数表如下：

过 程 名　Root

功　　能　用解析法求解立方型方程的压缩因子。

入口参数　a1,a2,a3:Real,三次方程的系数。

出口参数　Dt:Real,三次方程判别式的值。

Z:Real,当Dt>0时,有一个实根,即输出压缩因子Z。

Zi:Array02,当Dt≤0时,有三个实根,输出Zi[0]——液相压缩因子;Zi[2]——气相压缩因子。

调用过程　SwapR。

使用立方型方程,已知 T、p,计算 V 的解析法主程序框图见图1-8。由图可见,首先需要输入的数据是控制参数Md,Md=0时,需要输入临界参数Tc、Pc计算状态方程参数Ac,Bc,Md=1时则直接输入状态方程参数Ac,Bc;一般情况下是由临界参数Tc、Pc计算状态方程参数Ac,Bc的值,因此框图中取Md=0。随后输

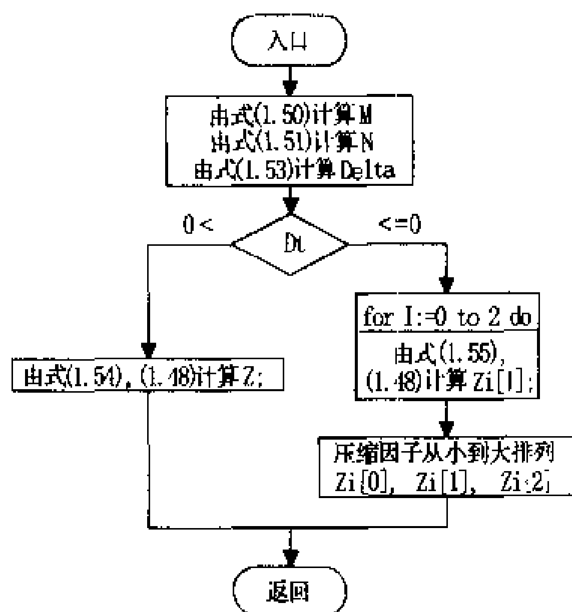


图1-7　过程Root的框图

入物质的量Nmol,模型参数Mo,温度T和压力P。当Mo取'V'表示模型为范德华方程,当Mo取'R'表示模型为RK方程;输入结束后调用和模型参数对应的过程(VDW或RK)及过程Root可求得压缩因子Z。需要说明的是:在解方程时,要由判别式Dt的值来确定方程有几个根,Dt>0时,只有一个根;当Dt≤0时,有三个根,这时需要输入Ms,指定流体的相态,如处于气态应输入'G',把最大的根Zi[2]赋值给Z,如处于液态应输入'L',则把最小的根Zi[0]赋值给Z,然后计算体积。计算结束后打印结果,输入OYN='N',程序结束。

4. 由p,V计算T

由范德华方程有:

$$T=(p+a/V_{\mathrm{m}}^{2})(V_{\mathrm{m}}-b)/R \tag{1.57}$$

已知p,V可由上式直接计算T。

对RK方程有:

$$T=\left[p+\frac{a}{T^{0.5}V_{\mathrm{m}}(V_{\mathrm{m}}+b)}\right][V_{\mathrm{m}}-b]/R \tag{1.58}$$

注意到上式两边均有变量T,可把它作为一个迭代公式。即

$$T^{(r+1)}=f(T^{(r)})$$

使用简单迭代法求解T。当给定p,V值后,先假定温度的一个初值,如取$T^{(0)}=pV/(nR)$(理想气体),利用式(1.58)计算得到温度的近似值$T^{(1)}$。反复使用上述迭代式可计算得到温度的一系列新近似值,直到相邻两次迭代的T值的差值的绝

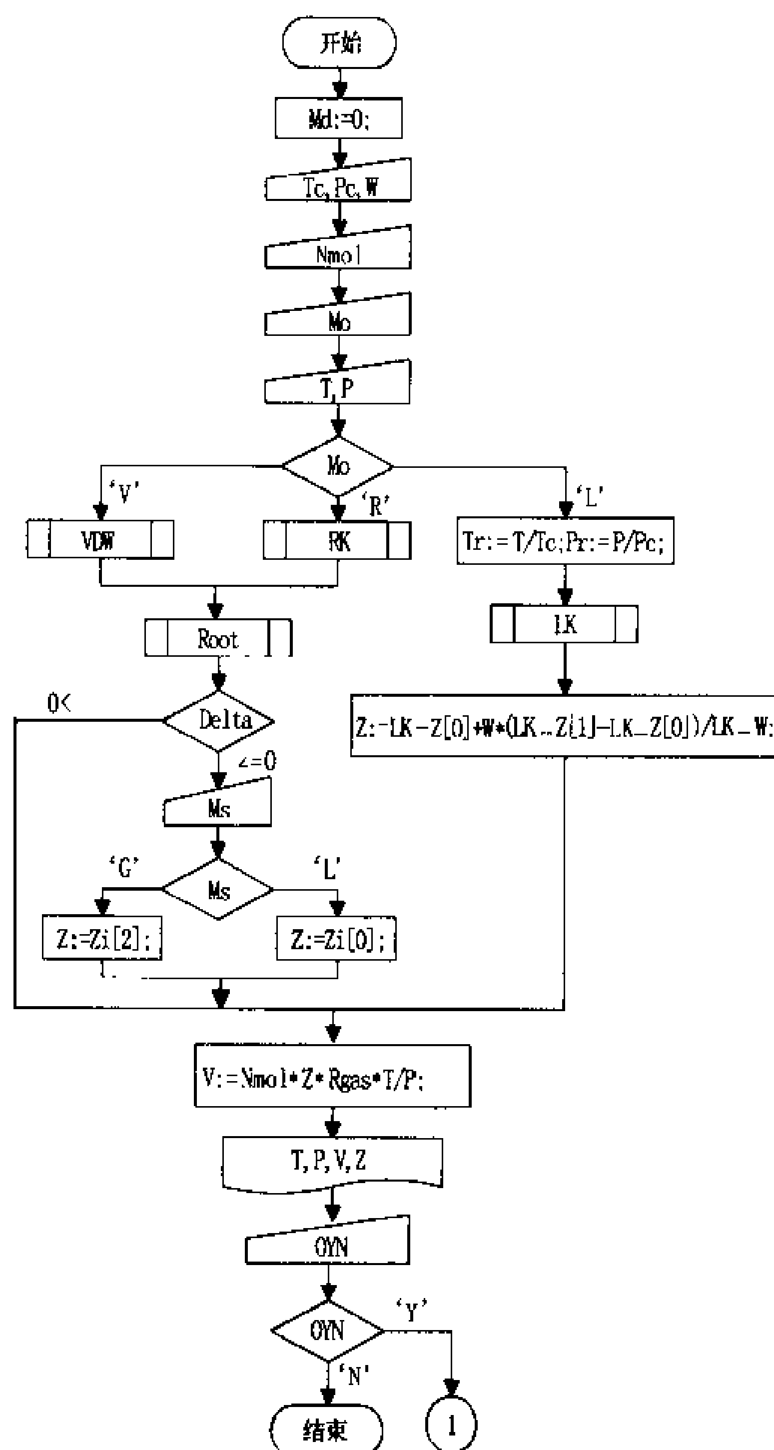


图 1-8 计算体积的主程序框图

对值小于指定的精度为止,最后得到的 $T^{(r+1)}$即为所求的温度值。

1.2.2 普遍化状态方程

pVT 关系的普遍化计算方法,是研究流体性质的有效工具。按毕彻(Pitzer)的三参数对应状态理论,压缩因子 Z 可表示为:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \tag{1.59}$$

其中 $Z^{(0)}$为简单流体的压缩因子，$Z^{(1)}$是表示实际流体对简单流体偏差的校正。$Z^{(0)}$，$Z^{(1)}$都是对比温度 T_r 和对比压力 p_r 的函数，ω 为偏心因子。

工程上广泛应用上式来计算流体的压缩因子。并把不同对比温度 T_r 和对比压力 p_r 下的 $Z^{(0)}$，$Z^{(1)}$制成图表，以供查用。但这种方法常需用内插法，不但不方便，而且读数也不够精确，特别是不能直接用于计算机计算。现介绍一种适宜于计算机计算的李-凯斯勒(Lee-Kesler)状态方程的普遍化方法，李-凯斯勒状态方程简记为 LK 方程。这种方法已广泛用于烃类系统的 pVT 关系计算及热力学性质计算，并获得了高度的评价。

1. LK 普遍化状态方程

LK 方程是以三参数对应状态原理为基础，采用修正的 BWR 方程形式提出的一个普遍化状态方程。应用对应状态原理时，选用了两个参考流体，一个为简单流体($\omega = 0$)，另一个则选用正辛烷作为基准流体($\omega^{(R)} = 0.3978$)。于是式(1.59)修正为：

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}}(Z^{(R)} - Z^{(0)}) \tag{1.60}$$

式中 $Z^{(0)}$为简单流体的压缩因子，$Z^{(R)}$，$\omega^{(R)}$分别为基准流体的压缩因子和偏心因子。将式(1.60)与式(1.59)比较可知，

$$Z^{(1)} = (Z^{(R)} - Z^{(0)})/\omega^{(R)} \tag{1.61}$$

简单流体和基准流体的压缩因子 $Z^{(0)}$、$Z^{(R)}$可由下述以对比形式表示的修正 BWR 方程求得。

$$\frac{p_r V_r^{(k)}}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r^{(k)}} + \frac{C}{(V_r^{(k)})^2} + \frac{D}{(V_r^{(k)})^5} + \frac{c_4}{T_r^3 (V_r^{(k)})^2}\left(\beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(k)})^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{(V_r^{(k)})^2}\right) \tag{1.62}$$

式中上标取 0 和 R。0 ——简单流体，R——基准流体。其中

$$B^{(k)} = b_1^{(k)} - \frac{b_2^{(k)}}{T_r} - \frac{b_3^{(k)}}{T_r^2} - \frac{b_4^{(k)}}{T_r^3} \tag{1.63}$$

$$C^{(k)} = c_1^{(k)} - \frac{c_2^{(k)}}{T_r} + \frac{c_3^{(k)}}{T_r^3} \tag{1.64}$$

$$D^{(k)} = d_1^{(k)} + \frac{d_2^{(k)}}{T_r} \tag{1.65}$$

$V_r^{(k)}$ 是简单流体和基准流体的理想对比体积，其定义为

$$V_r^{(k)} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p_c V_m^{(k)}}{RT_c} \tag{1.66}$$

因此
$$Z^{(k)} = \frac{p_r V_r^{(k)}}{T_r} \tag{1.67}$$

式(1.62)共涉及12个特性参数,称之为LK方程参数。简单流体和基准流体的LK方程参数列于表1-3。

表1-3 LK方程参数

参数	简单流体	基准流体	参数	简单流体	基准流体
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265728	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154790	0.027655	$d_1\times10^4$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d_2\times10^4$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.266
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

2. 利用LK方程计算 Z,V

在指定 T,p 下,利用LK方程计算 Z 包括两个步骤:首先由 T_r,p_r 求解LK方程,得到 $V_r^{(k)}$,然后由 $Z^{(k)}=p_rV_r^{(k)}/T_r$ 分别求得 $Z^{(0)}$、$Z^{(R)}$,最后由 $Z^{(0)}$,$Z^{(R)}$ 和流体的偏心因子 ω 按式(1.60),即可求得压缩因子 Z。为求解LK方程,将式(1.62)改写为如下形式:

$$f(V_r) = p_r - \frac{T_r}{V_r} - \frac{BT_r}{V_r^2} - \frac{CT_r}{V_r^3} - \frac{DT_r}{V_r^6} - \frac{c_4}{T_r^2 V_r^3}\left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \tag{1.68}$$

为了书写的方便,略去了上标。求解时只要分别用简单流体和基准流体的LK方程参数出指定 T_r,p_r 求解方程的零点,即可分别求得 $V_r^{(0)}$ 和 $V_r^{(R)}$。

为了编写程序的方便,简记以下变量:$R_1=T_r$,$R_2=BT_r$,$R_3=CT_r$,$R_4=DT_r$,$R_5=C_4/T_r^2$,$D_r=1/V_r$,$D_1=D_r$,$D_2=D_r^2$,$D_3=D_r^3$,$D_4=D_r^4$,$D_5=D_r^5$,$D_6=D_r^6$,$G=\gamma/V_r^2$。则式(1.68)可改写为:

$$f(D_r) = p_r - R_1D_1 - R_2D_2 - R_3D_3 - R_4D_6 - R_5D_3(\beta+G)\exp(-G) \tag{1.69}$$

若采用牛顿迭代法求解LK方程的零点,对于气相,迭代过程收敛,可得到根。

而对于液相,迭代过程往往不收敛或得不到正确根。为了保证迭代过程收敛,对两相分别采用不同的方法对方程进行变换,对于气相

$$f(D_r) = D_1 - \frac{p_r - R_2D_2 - R_3D_3 - R_4D_6 - R_5D_3(B + G)\exp(-G)}{R_1} \tag{1.70}$$

对于液相

$$f(D_r) = D_1 - \left[\frac{p_r - R_1D_1 - R_2D_2 - R_3D_3 - R_5D_3(B + G)\exp(-G)}{R_4}\right]^{\frac{1}{6}} \tag{1.71}$$

为了加快收敛速度,采用加速牛顿迭代法求解,迭代公式如下:

$$D_r = D_r - \frac{2f(D_r)f'(D_r)}{2[f'(D_r)]^2 - f(D_r)f''(D_r)} \tag{1.72}$$

迭代收敛判断标准为:理想对比密度的相对增量值的绝对值小于指定的精度,即

$$\left|\frac{f(D_r)}{D_rf'(D_r)}\right| \leqslant \varepsilon \tag{1.73}$$

迭代精度 ε 取 10^{-3},在过程内给定。为了编制程序的方便,引入以下中间变量:

$$R_{52} = p_r - R_2D_2 - R_3D_3 - R_5D_3(\beta + G)\exp(-G) \tag{1.74}$$

$$R_{53} = (R_{52})' = -2R_2D_1 - 3R_3D_2 - R_5D_2(3\beta - 2\beta G + 5G - 2G^2)\exp(-G) \tag{1.75}$$

$$\begin{aligned} R_{54} &= (R_{52})''(R_{53})' \\ &= -2R_2 - 6R_3D_1 - R_5D_1\exp(-G)(6\beta - 14\beta G + 4\beta G^2 + 20G - 22G^2 + 4G^3) \end{aligned} \tag{1.76}$$

$$R_6 = (R_{52} - R_1D_1)/R_4 \tag{1.77}$$

$$R_7 = (R_6)' = (R_{53} - R_1)/R_4 \tag{1.78}$$

$$R_8 = (R_6)'' = (R_7)' = R_{54}/R_4 \tag{1.79}$$

使用上述变量,在式(1.70)、(1.71)的基础上,可得到相应的函数、一阶导数及二阶导数的表达式,分别用 F_r,F_{1r}及 F_{2r}表示,对气相

$$F_r = F(D_r) = D_1 - \frac{R_{52} - R_4R_6}{R_1} \tag{1.80a}$$

$$F_{1r} = F'(D_r) = 1 - \frac{R_{53} - R_4R_5}{R_1} \tag{1.80b}$$

$$F_{2r} = F''(D_r) = -\frac{R_{54} - 30R_4D_4}{R_1} \tag{1.80c}$$

对液相

$$F_r = F(D_r) = D_1 - R_6^{\frac{1}{6}} \tag{1.81a}$$

$$F_{1r} = F'(D_r) = 1 - \frac{R_6^{-\frac{5}{6}} R_7}{6} \tag{1.81b}$$

$$F_{2r} = F''(D_r) = \frac{1}{6} - R_6^{-\frac{5}{6}}\left(\frac{5R_7^2}{6R_6} - R_8\right) \tag{1.81c}$$

采用加速牛顿迭代法求解简单流体和基准流体的 D_r，先由指定 T_r，p_r下的相态，给定 D_r 的初值并选择相应相态的有关公式计算 $f(D_r)$，$f'(D_r)$，$f''(D_r)$，然后利用迭代公式计算新的 D_r 值。如此反复迭代，直到满足迭代精度为止。然后，由 $V_r = 1/D_r$ 求得简单流体和基准流体的 V_r，由 $Z = p_r V_r / T_r$ 得到简单流体和基准流体的 $Z^{(0)}$，$Z^{(R)}$，最后由式(1.60)算得流体的压缩因子 Z。

为了确定流体的相态，现利用 LK 方程所对应的简单流体的对比蒸气压方程：

$$\ln p_r^* = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862\ln T_r + 0.169347 T_r^6 \tag{1.82}$$

将 T_r 代入上式，即可求得简单流体的对比蒸气压 p_r^*。当 $p_r^* > p_r$，则流体处于气相，取 $D_0 = p_r/T_r$(理想气体)；当 $p_r^* \leqslant p_r$，则流体处于液相，取 $D_0 = 12$。

根据以上原理，编制了过程 LK。过程 LK 的框图见图 1-9。由图可见，该过程分为两部分：第一部分是读入 LK 方程参数，确定流体的相态，给定相应的 D_r 初值；第二部分是在指定的 T_r、p_r 下，用加速牛顿迭代法求解简单流体和基准流体的压缩因子。

过程 LK 的功能参数表如下：

过 程 名　LK

功　　能　用 LK 方程求解流体的压缩因子。

入口参数　Md:Byte;控制变量，取值 0、1、2。

　　0、1 —— 第一次或温度改变时再次调用本过程。

　　2 —— 相同温度时再次调用本过程。

　Tr —— 对比温度。

　Pr —— 对比压力。

出口参数　State:PSType，流体相态，

　　取值为:psGas —— 气态;psLiquid —— 液态。

　LK_Z:Array01，简单流体和基准流体的压缩因子。

全程常量　LK_Ps0:Array03。

全程变量　Tc,Pc,W:Real(人)。

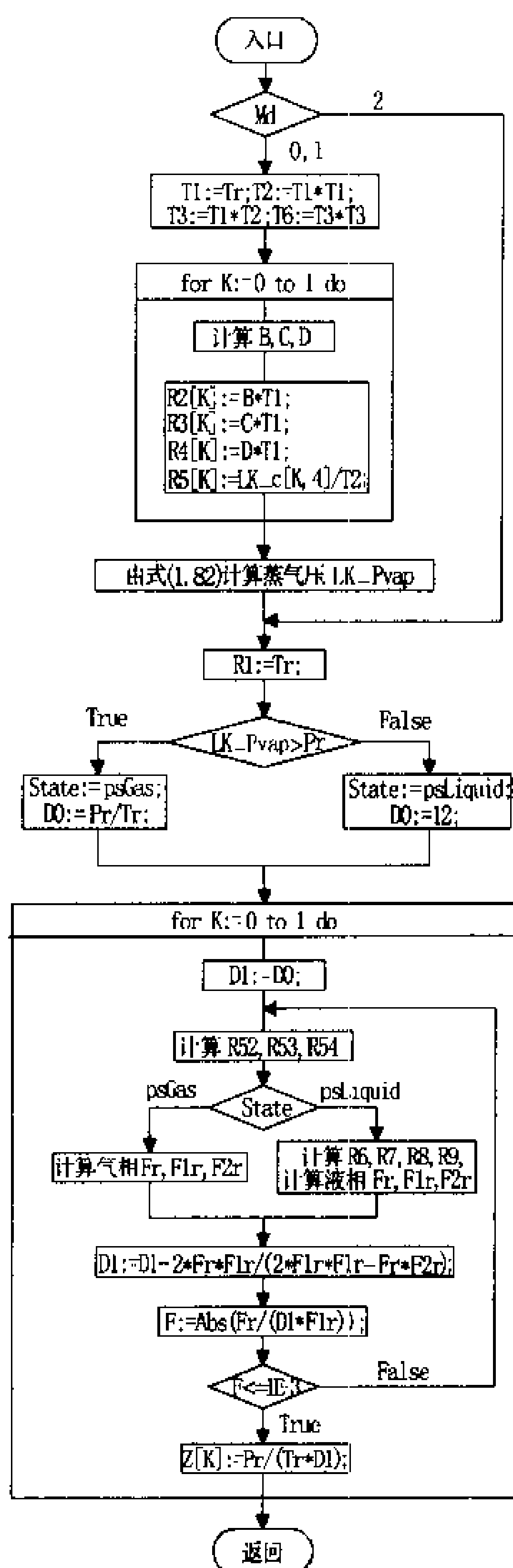


图1-9　过程LK的框图

单元常量　LK_b,LK_c:Array14;

LK_d:Array12;

LK_Ps:Array03;

LK_Bet,LK_Gamma:Array01。

单元变量 R2,R3,R4,R5:Array01。

由 LK 方程计算 V 的主程序框图见图 1-8。由图可见首先需要输入的数据是控制参数 Md,Md=0、1 时,第一次或温度改变时再次调用本过程。然后输入临界参数 Tc、Pc 及偏心因子 W,物质的量 Nmol,模型参数 Mo 取'L',输入温度 T 和压力 P。输入结束后调用过程 LK 即可求得简单流体和基准流体的压缩因子,然后按式(1.60)计算流体的压缩因子 Z,进而可算得体积,打印计算结果后,输入 OYN='N',程序结束。

3. 利用 Lee-Kealer 方程计算 p

由于普遍化计算法是选用 T_r,p_r为自变量,因此由 T,V 计算 p,p 为未知,不能简单的由 LK 方程求解 Z,而要采用求解方程的方法。例如,在 T,V_m 指定条件下,可建立方程:

$$f(p) = Z\left(\frac{T}{T_c},\frac{p}{p_c}\right) - \frac{pV_m}{RT} = Z(T_r,p_r) - \frac{pV_m}{RT} \tag{1.83}$$

上述方程的未知量是 p,方程以压缩因子的差来表示,前一个压缩因子是用普遍化方法计算的,后一个是以压缩因子定义计算的。因而,求解方程式(1.83)的零点,就可得到 p。

求解方程式(1.83)的零点,采用弦截法。迭代公式为:

$$p^{(r+1)} = p^{(r)} - f(p^{(r)})\frac{p^{(r)} - p^{(r-1)}}{f(p^{(r)}) - f(p^{(r-1)})} \tag{1.84}$$

用弦截法求解压力时,两个初值分别为:$p^{(0)} = RT/V_m$(理想气体),$p^{(1)} = 0.9p^{(0)}$。由以上原理编写了过程 PLK,该过程框图见图 1-10。过程 PLK 中,需多次计算式(1.83)的函数值 $f(p)$,计算函数值 $f(p)$时需调用过程 LK。

过程 PLK 的功能参数表如下:

过 程 名 PLK

功　　能 弦截法求解 LK 方程的压力。

入口参数 Vm:Real,摩尔体积,$m^3 \cdot mol^{-1}$。

T:Real,温度,K。

Eps:Real,迭代精度,一般取 10^{-4}。

出口参数 Z:Real,气相压缩因子。

P:Real,压力,Pa。

全程常量 Rgas, LK_W: Real。

全程变量 Tc, Pc, W: Real(入)。

调用函数 Fp: Real

调用过程 LK

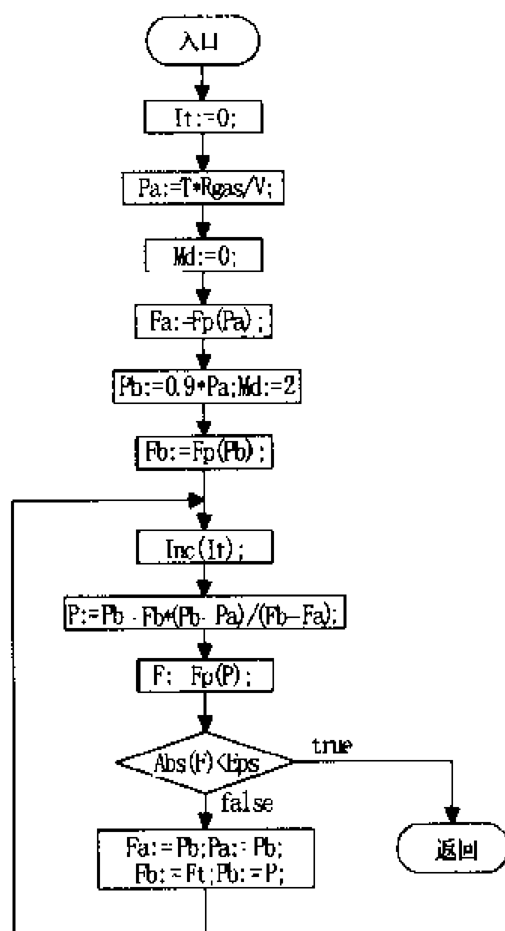


图 1-10 过程 PLK 的框图

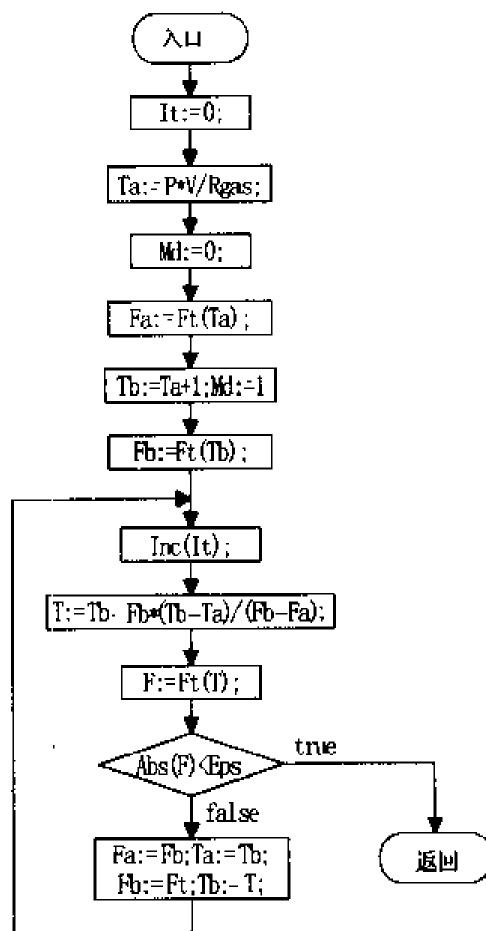


图 1-11 过程 TLK 的框图

利用 LK 方程，由 T, V 计算 p 的主程序框图见图 1-12。由图可见，需要输入以下数据：临界参数 Tc、Pc 及偏心因子 W，物质的量 Nmol；取控制参数 Mc='P'，输入温度 T 和体积 V。输入结束后调用过程 PLK 即可求得压力 P。

4. 利用 LK 方程计算 T（由 p, V_m 计算 T）

已知 p, V_m 时，建立以下方程：

$$f(T) = Z\left(\frac{T}{T_c}, \frac{p}{p_c}\right) - \frac{pV_m}{RT} = Z(T_r, p_r) - \frac{pV_m}{RT} \tag{1.85}$$

上述方程的未知量是 T，采用弦截法求解上式的零点，迭代公式为：

$$T^{(r+1)} = T^{(r)} - f(T^{(r)}) \frac{T^{(r)} - T^{(r-1)}}{f(T^{(r)}) - f(T^{(r-1)})} \tag{1.86}$$

T 的两个初值取：$T^{(0)}=pV_m/R$（理想气体），$T^{(1)}=T^{(0)}+1$。

由以上原理编写了过程 TLK。框图见图 1-11。过程 TLK 中，需多次计算式(1.85)的函数值 $f(T)$，计算函数值 $f(T)$时需调用过程 LK。

过程 TLK 的功能参数表如下：

过 程 名　TLK

功　　能　弦截法求解 LK 方程的温度。

入口参数　Vm:Real，摩尔体积，$m^3 \cdot mol^{-1}$。

　　　　　P:Real，压力，Pa。

　　　　　Eps:Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。

出口参数　Z:Real，气相压缩因子。

　　　　　T:Real，温度，K。

全程常量　Rgas，LK_W。

全程变量　Tc，Pc，W:Real(入)。

调用函数　Ft:Real。

调用过程　LK。

由 p，V 计算 T 的主程序框图见图 1-12。由图可见，需要输入以下数据：临界参数 Tc、Pc 及偏心因子 W，物质的量 Nmol；取控制参数 Mc='T'，输入压力 P 和体积 V。输入结束后调用过程 TLK 即可求得温度 T。

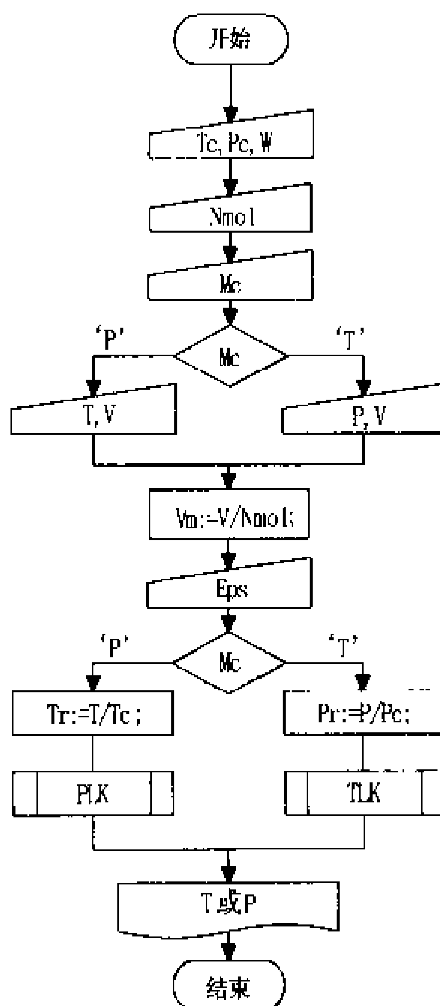


图 1-12　用 LK 方程计算 T，p 的主程序框图

1.2.3　分容定律和分压定律

实际遇到的流体，绝大多数是由若干组分组成的混合物，而不是纯流体。前面讨论了用状态方程计算纯物质的 pVT 关系。本节将讨论利用纯物质的 pVT 关系进行混合物 pVT 关系的计算。混合物 pVT 关系的计算方法很多，并在不断的发展，本节介绍几种常用的，适宜于用计算机计算的方法。

分容定律和分压定律是人们在研究低压下的混合气体时，总结得出的二个经验定律。这两个定律提出了用基于已知的纯组分 pVT 关系，简单地描述混合气体 pVT 关系的方法。由于这两个定律都是经验的，严格地讲只适用于理想混合气体，应根据混合气体的组成特点和系统条件加以选择地应用。通常，对于性质相

近的或温度大大高于其临界值的非极性或弱极性组分所组成的混合物，应用这两个定律对其 pVT 关系进行快速估算是有效的。

1. 分容定律

分容定律指出，气体混合物的体积是各组分的分体积之和：

$$V = \sum_{i=1}^{M} V_i \tag{1.87}$$

式中，M 为组分数；V 为混合气体的体积；V_i 为 i 组分的分体积，它是在混合气体的温度、压力下，该组分单独存在时所占有的体积。

应用分容定律，混合气体的压缩因子与各组分的压缩因子之间的关系如下：

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \sum_{i=1}^{M} \frac{pV_i}{nRT} = \sum_{i=1}^{M} \frac{n_i}{n} \frac{pV_i}{n_i RT} = \sum_{i=1}^{M} y_i Z_i \tag{1.88}$$

式中，Z——混合气体的压缩因子；Z_i——i 组分的压缩因子，它是指 i 组分处于系统温度和压力时的压缩因子。

利用上式，可由各组分的压缩因子 Z_i 计算混合气体的压缩因子。因此，在已知混合气体温度、压力时，可先使用普遍化计算方法求得各组分的压缩因子，然后应用分容定律计算混合气体的压缩因子，进一步计算可得到混合气体的 pVT 关系。根据上述步骤，编写了过程 Am，过程框图见图 1－13。过程 Am 中使用 LK 方程求解各组分的压缩因子，故需调用过程 LK。

过程 Am 的功能参数表如下：

过 程 名　Am

功　　能　应用分容定律计算混合气体的压缩因子。

入口参数　M：Byte，组分数。

T：Real，温度，K。

P：Real，压力，Pa。

Y：ArrayM，各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数　Zm：Real，混合气体的压缩因子。

全程常量　LK_W。

全程变量　Tci，Pci，Wi：ArrayM(入)。

调用过程　LK。

2. 分压定律

分压定律指出，混合气体的压力是各组分的分压力之和：

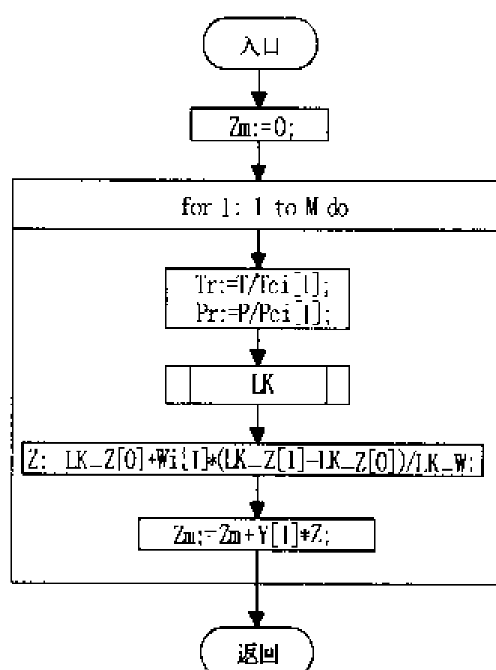


图 1-13 过程 Am 的框图

$$p = \sum_{i=1}^{M} p_i \tag{1.89}$$

式中 p 为混合气体的压力，p_i 为组分 i 的分压力，它是组分 i 在系统温度下单独占据总体积时所具有的压力。应该指出，对于实际气体而言，上述的分压力 p_i 与通常所说的分压是有差异的。根据定义

$$p_i = \frac{n_i Z_i RT}{V} \quad i = 1,\cdots,M \tag{1.90}$$

将 $V = nZRT/p$ 代入上式，得到

$$p_i = \frac{n_i Z_i p}{nZ} = \frac{p y_i Z_i}{Z} \quad i = 1,\cdots,M \tag{1.91}$$

因此，只有对于理想气体($Z=1, Z_i=1$)，才有 $p_i = p y_i$，组分的压力等于分压。

应用分压定律、混合气体的压缩因子与各组分的压缩因子之间的关系，推导如下：

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \sum_{i=1}^{M} \frac{p_i V}{nRT} = \sum_{i=1}^{M} \frac{n_i}{n} \frac{p_i V}{n_i RT} = \sum_{i=1}^{M} y_i Z_i \tag{1.92}$$

式中，Z_i 是 i 组分的压缩因子，它是该组分在系统温度下，占据总体积时的压缩因子。因此，分压定律与分容定律应用于混合气体计算时，计算中使用的条件是不相同的。前者是以系统的温度及混合气体的总体积作为基准，而后者则是以系统的温度及混合气体的总压力作为基准，它们按各自的基准来计算有关的性质。

利用式(1.92)，可由各组分的压缩因子 Z_i 计算混合物的压缩因子。使用普遍

化计算方法求取各组分的压缩因子时，必须知道系统的温度及组分的压力。其中系统温度是已知的；组分的压力，在开始时并不知道，要由初值使用迭代法求解。各组分的压力初值，可取为各自的分压，即

$$p_i^{(0)} = py_i \quad i = 1,\cdots,M \tag{1.93}$$

于是，在系统温度及组分的压力下，使用 LK 方程求解各组分的压缩因子。然后，应用分压定律的压缩因子关系式(1.92)计算混合物的压缩因子。所求得的组分压缩因子 Z_i 及混合物的压缩因子 Z，是在组分的压力 p_i 的初始值基础上计算的。为了校验所设的组分压力是否正确，可将式(1.91)改写成迭代式

$$p_i^{(r+1)} = \frac{py_iZ_i^{(r)}}{Z^{(r)}} \quad i = 1,\cdots,M \tag{1.94}$$

由上式求得 p_i 的新值。由此可重复上述步骤，计算相应的组分的压缩因子及混合物的压缩因子。如此反复迭代，直至混合物的压缩因子 Z 在前后两次的相对变化的绝对值小于指定的精度时为止。

利用(1.92)式，可由各组分的压缩因子 Z_i 计算混合气体的压缩因子。因此，在混合气体的温度和各组分压力的初值下，可先使用普遍化计算方法求得各组分的压缩因子，然后应用分容定律计算混合气体的压缩因子，进一步计算可得到混合气体的 pVT 关系。根据上述步骤，编制了过程 Dm。过程 Dm 框图见图 1-14。

过程 Dm 的功能参数表如下：

过 程 名　Dm

功　　能　应用分压定律计算混合气体的压缩因子。

入口参数　M：Byte，组分数。

　　　　　T：Real，温度，K。

　　　　　P：Real，压力，Pa。

　　　　　Y：ArrayM，各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数　Zm：Real，混合气体的压缩因子。

全程常量　LK_W。

全程变量　Tci，Pci，Wi：ArrayM(入)。

调用过程　LK。

1.2.4 虚拟临界参数法

若把混合物看成一个假想的纯物质，则可将纯物质的普遍化计算方法用于计算混合物的 pVT 关系。为了确定对比状态，混合物的临界参数，通常采用混合物的虚拟临界参数法。虚拟临界参数不同于混合物的真实临界参数，混合物的真实临界参数是有它的物理意义的，是可观察到的实验现象；虚拟临界参数是假想的纯

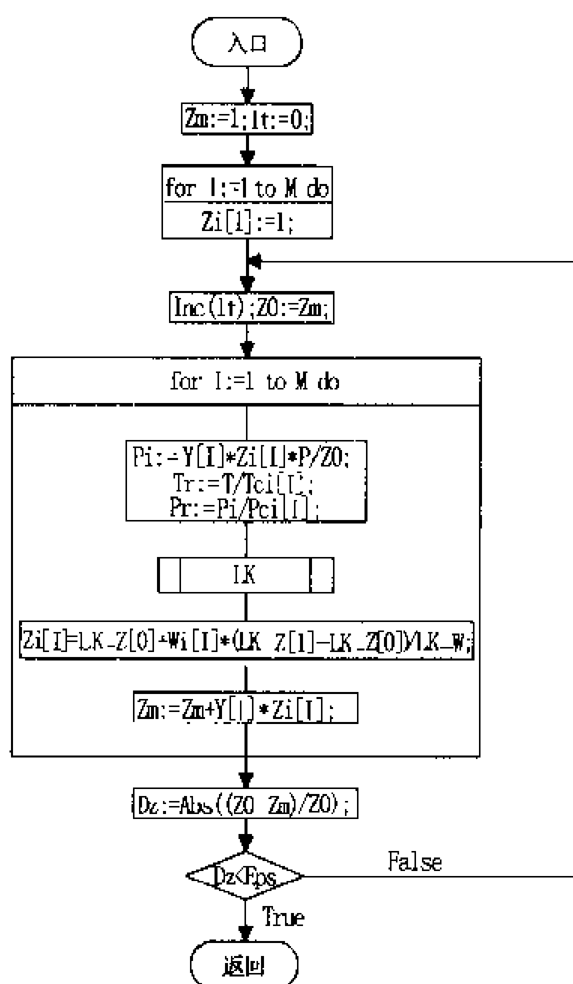


图 1-14 过程 Dm 的框图

物质的性质,它只是个数学上的比例参数,用来描述混合物的非理想行为。表示混合物组成与虚拟临界参数的关系叫混合规则。混合规则有很多种,其中最简单的混合规则是 Kay 规则。使用 Kay 规则,混合物的虚拟临界参数可表示为:

$$T_c = \sum_{i=1}^{M} y_i T_{ci} \tag{1.95a}$$

$$p_c = \sum_{i=1}^{M} y_i p_{ci} \tag{1.95b}$$

$$\omega = \sum_{i=1}^{M} y_i \omega_i \tag{1.95c}$$

式中,y_i是组分 i 的摩尔分数;T_{ci}、p_{ci}、ω_i 是纯组分 i 的临界温度、临界压力及偏心因子。应用 Kay 规则可方便地用纯组分的临界性质求得混合物的虚拟临界参数,使得混合物也能像纯物质一样,直接使用普遍化状态方程即可求得混合物的 pVT 关系。根据以上原理,编制了应用 Kay 规则计算混合物压缩因子的过程 Kay。过

程 Kay 框图见图 1－15。由图可知，过程 Kay 从计算内容上可分成两部分，前面部分是应用 Kay 规则求得混合物的虚拟临界参数，后面部分是确定混合物的对比状态，通过调用过程 LK，应用普遍化方法计算混合物的压缩因子，这部分除了使用混合物的虚拟临界参数外，其计算过程与纯物质计算时完全相同。

过程 Kay 的功能参数表如下：

过 程 名　Kay

功　　能　用 Kay 规则计算混合物的压缩因子。

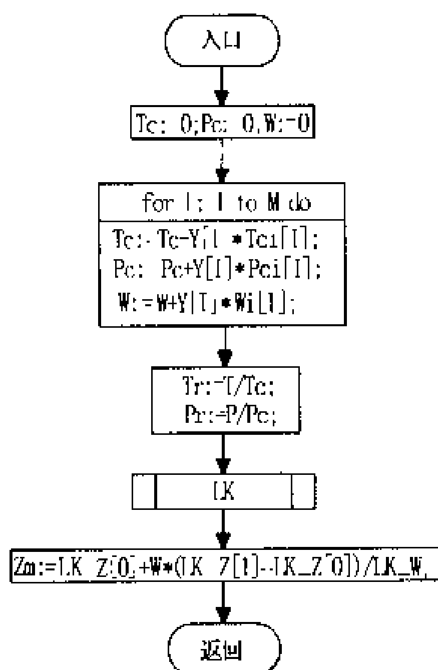


图 1－15　过程 Kay 的框图

入口参数　M：Byte，组分数。

　　　　　T：Real，温度，K。

　　　　　P：Real，压力，Pa。

　　　　　Y：ArrayM，各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数　Zm：Real，混合物的压缩因子。

全程常量　LK_W。

全程变量　Tci，Pci，Wi：ArrayM（入）。

　　　　　Tc，Pc，W：Real（出）。

调用过程　LK。

使用分压定律、分容定律、虚拟临界参数法计算混合物的压缩因子及体积的主程序框图见图 1－16。由图可见，输入的数据有：组分数 M，M 个组分的临界参数 Tci[I]、Pci[I]和偏心因子 Wi[I]，混合物的量 Nmol，系统的温度和压力 T、P，M 个组分的摩尔分数 Y[I]，控制参数 Mo；输入结束后只要调用指定模型对应的过程即可求得压缩因子 Z，进一步可求得混合物的体积 V。

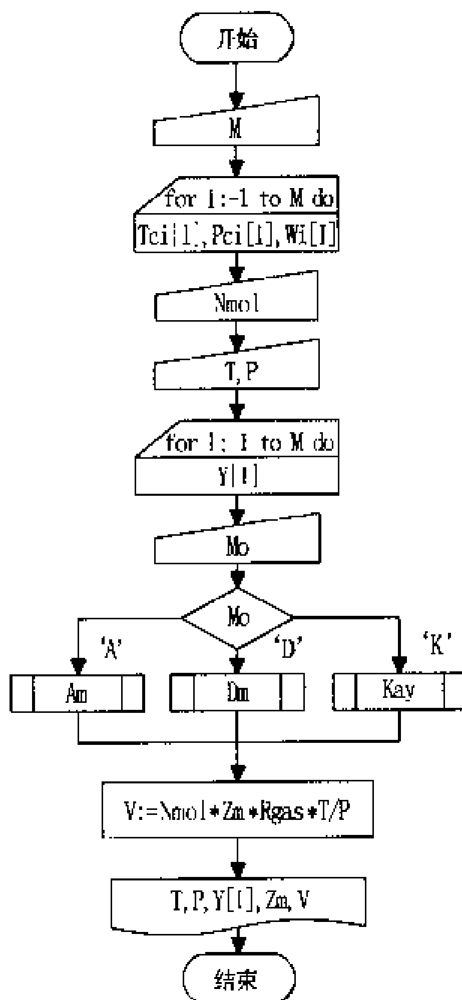


图 1－16　应用分容定律、分压定律、虚拟临界参数法计算气体混合物 Z，V 的主程序框图

1.2.5 混合物的状态方程

所有的状态方程都可用于混合物，但其中
的状态方程参数必须用混合物的参数代替纯物质的方程参数。混合物的方程参数可由各状态方程的混合规则计算求得。状态方程的混合规则，是当状态方程用于混合物时，混合物的方程参数与各组分的方程参数及组成间的关系式。

现介绍 RK 方程和 LK 方程的混合规则，并用这两个方程计算混合物的 pVT 关系。但使用之前必须按一定的混合规则计算出混合物的状态方程参数，然后按计算纯物质一样的方法计算出混合物的压缩因子。

1.RK 方程

将 RK 方程应用于混合物时，混合物的状态方程参数 a，b 可由纯组分的参数 a_i，b_i按混合规则求得。RK 方程的混合规则为：

$$a = \left(\sum_{i=1}^{M} y_i a_i^{\frac{1}{2}}\right)^2 \tag{1.96}$$

$$b = \sum_{i=1}^{M} y_i b_i \tag{1.97}$$

若 RK 方程以式(1.40)表达时，其混合物参数 A 和 B 相应为

$$A = \left(\sum_{i=1}^{M} y_i A_i^{\frac{1}{2}}\right)^2 \tag{1.98}$$

$$B = \sum_{i=1}^{M} y_i B_i \tag{1.99}$$

其中 A_i和B_i分别由式(1.38)、(1.39)计算。

根据 RK 方程的混合规则式(1.96)～(1.99)，编制了由 RK 方程计算混合物压缩因子的过程 RKm。过程 RKm 的框图见图 1－17。如图所示，计算内容可分为两部分：前面部分是由各组分的临界性质计算组分的状态方程参数，并应用混合规则计算混合物的状态方程参数；后面部分通过调用过程 RK、Root，计算得到混合物的压缩因子，这部分除了使用混合物的状态方程参数外，其余的计算与纯物质完全一样。

过程 RKm 的功能参数表如下：

过 程 名　RKm

功　　能　应用 RK 方程计算混合物的压缩因子

入口参数　Md：Byte；控制变量，取值 0、1、2。

0——第一次或组成改变时再次调用本过程。

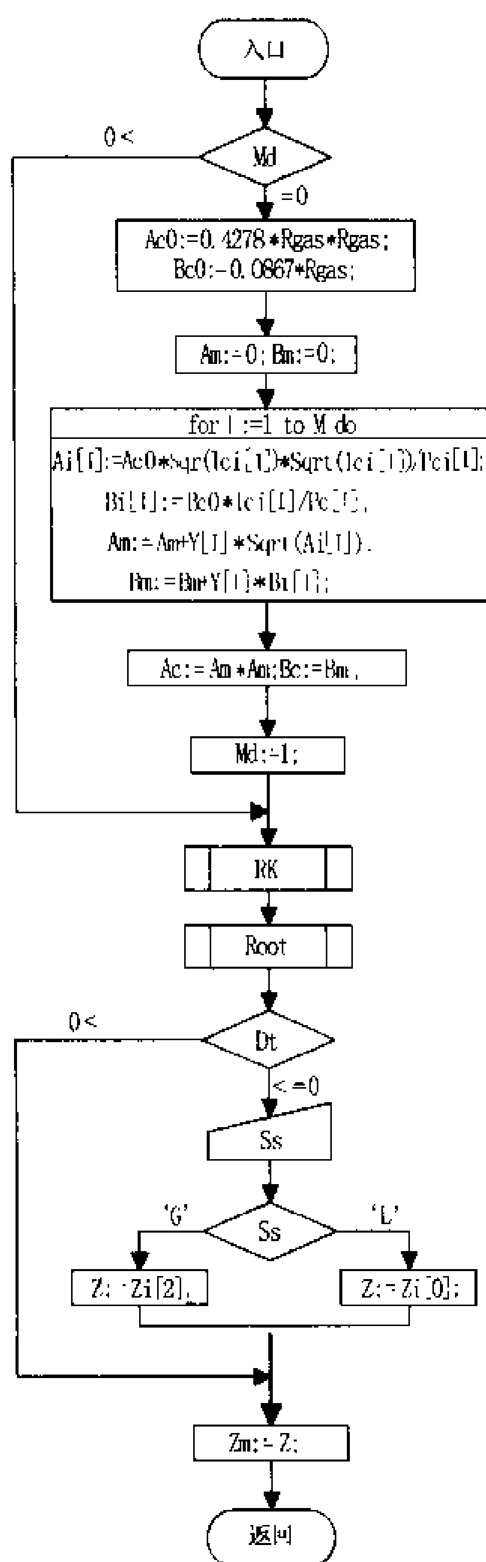


图 1-17 过程 RKm 的框图

1——相同组成时再次调用本过程。

2——相同组成、相同温度时再次调用本过程。

M:Byte,组分数。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

Y:ArrayM,各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数 Zm:Real,混合物的压缩因子。

Ai,Bi:ArrayM,各组分的参数 A_i,B_i。

全程常量 Rgas。

全程变量 Tci,Pci,Wi:ArrayM(入)。

Ac,Bc:Real(出),混合物的状态方程参数。

调用过程 RK,Root。

从过程 RKm 的出口参数可见:调用该过程不仅得到了混合物的压缩因子,还得到了混合物的 RK 方程参数 Ac、Bc 及各纯组分的 RK 方程参数。这些参数值可进一步用来计算混合物的热力学性质及组分的逸度因子。

2.LK 方程

对混合物应用普遍化方法进行计算时,可采用 LK 方程的混合规则。根据 LK 方程的混合规则,混合物的临界参数可按下列公式计算:

$$T_c = \frac{1}{V_c}\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M} y_i y_j V_{cij} T_{cij} \qquad (1.100)$$

$$p_c = \frac{Z_c R T_c}{V_c} \qquad (1.101)$$

$$V_c = \sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M} y_i y_j V_{cij} \tag{1.102}$$

$$\omega = \sum_{i=1}^{M} y_i \omega_i \tag{1.103}$$

$$Z_c = 0.2905 - 0.085\omega \tag{1.104}$$

$$T_{cij} = (T_{ci}T_{cj})^{\frac{1}{2}} k_{ij} \tag{1.105}$$

$$V_{cij} = \frac{1}{8}(V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}})^3 \tag{1.106}$$

$$V_{ci} = \frac{Z_{ci}RT_{ci}}{p_{ci}} \tag{1.107}$$

$$Z_{ci} = 0.2905 - 0.085\omega_i \tag{1.108}$$

因此，利用纯组分的 T_{ci}、p_{ci}、ω_i 以及二元相互作用参数 k_{ij} 就能确定混合物的参数。二元相互作用参数 k_{ij} 应由二元系实验数据求取，在有关文献中列出了一些二元系的 k_{ij} 值。通常，对于烃类混合物，k_{ij} 可取为 1。

根据 LK 方程的混合规则，编制了用 LK 普遍化方法计算混合物压缩因子的过程 LKm。过程 LKm 的框图见图 1－18。如图所示，计算内容可分为两部分：前面部分是由各组分的临界性质、偏心因子及二元相互作用参数 k_{ij} 计算混合物的 LK 方程参数，并应用 LK 方程混合规则计算混合物的状态方程参数，二元相互作用参数 k_{ij} 的值取 1；后面部分通过调用过程 LK，计算混合物的压缩因子，这部分除了使用混合物的状态方程参数外，其余的计算与纯物质完全相同。

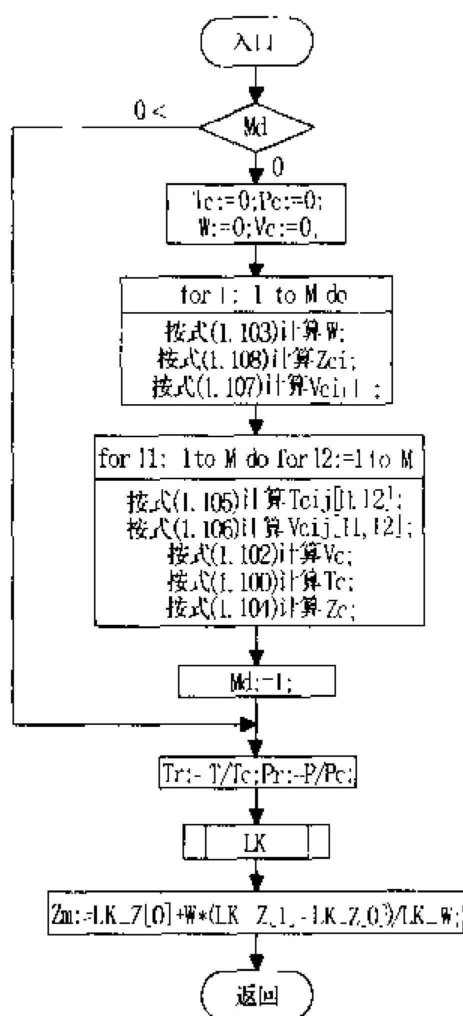


图 1－18 过程 LKm 的框图

过程 LKm 的功能参数表如下：

过 程 名　LKm

功　　能　应用 LK 方程计算混合物的压缩因子。

入口参数　Md：Byte；控制变量，取值 0、1、2。

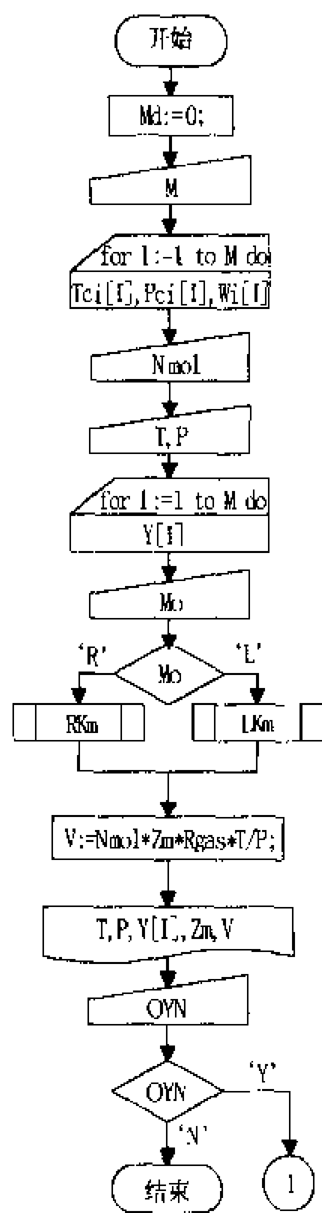


图1-19 应用RK,LK方程计算气体混合物Z,V的主程序框图

0——第一次或组成改变时再次调用本过程。
1——相同组成时再次调用本过程。
2——相同组成、相同温度时再次调用本过程。
M:Byte,组分数。
T:Real,温度,K。
P:Real,压力,Pa。
Y:ArrayM,各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数 Zm:Real,混合物的压缩因子。
LK_Z:Array01,简单流体和基准流体的压缩因子。

全程常量 Rgas,LK_W。

全程变量 Tci,Pci,Wi:ArrayM(入)。
Tc,Pc,W:Real(出)。
Kij:ArrayMM(入)。

单元变量 Zc,Vc:Real。
Vcij,Tcij:ArrayMM。

调用过程 LK。

从过程LKm的出口参数可见:调用该过程不仅得到了混合物的压缩因子,还得到了混合物的临界参数Tc、Pc、Vc和偏心因子W,二元参数Tcij、Vcij,混合物的对比参数Pr、Tr等。这些参数值可进一步用来计算混合物的热力学性质及组分的逸度因子。

应用RK方程和LK方程计算混合物压缩因子及体积的主程序框图见图1-19。由图可见:数据输入的要求与应用分容定律等的计算完全一样。数据输入结束后,根据模型参数Mo的取值调用过程RKm或LKm就可求得混合物的压缩因子,进而可求得体积。

1.3 热力学性质计算

1.3.1 单组分系统的偏离函数

1. 偏离函数的热力学表达式

设 X 为纯物质(或组成不变的混合物)在一定温度和压力下的热力学性质,$X^{\ominus}$ 为

该物质在相同温度,但压力处于 $p^{\ominus}$ 时理想气体状态下的热力学性质,则定义偏离函数为 $X^{\ominus}-X$ 或 $X-X^{\ominus}$。在 T、$p^{\ominus}$ 时理想气体的摩尔体积为:

$$V_m^{\ominus} = RT/p^{\ominus} \tag{1.109}$$

理想气体 $T, p^{\ominus}, V_m^{\ominus}$ → $T, p=0, V_m^{\ominus}=\infty$ → 实际气体 T, p, V_m

偏离函数可用流体 pVT 关系来表达。由于大多数状态方程是以压力为显函数来表达的,下面就以 T、V 为独立变量推导出偏离函数的表达式。由偏离函数的定义,可设计如上图所示的过程来进行计算。首先从亥氏函数开始,计算 $A_m - A_m^{\ominus}$,在恒温下,由热力学关系 $(\partial A/\partial V)_{T,n} = -p$ 可得:

$$dA_m = -p dV_m \tag{1.110}$$

$$\begin{aligned}
A_m - A_m^{\ominus} &= -\int_{V_m^{\ominus}}^{\infty} p_{ig} dV_m - \int_{\infty}^{V_m} p dV_m \\
&= -\int_{V_m^{\ominus}}^{\infty} \frac{RT}{V_m} dV_m - \int_{\infty}^{V_m} p dV_m \\
&= \int_{\infty}^{V_m} \frac{RT}{V_m} dV_m + \int_{V_m}^{V_m^{\ominus}} \frac{RT}{V_m} dV_m - \int_{\infty}^{V_m} p dV_m \\
&= -\int_{\infty}^{V_m} \left(p - \frac{RT}{V_m}\right) dV_m - RT \ln \frac{V_m}{V_m^{\ominus}}
\end{aligned} \tag{1.111}$$

式中下标 ig 指理想气体。进一步利用热力学关系 $(\partial A/\partial T)_V = -S$,可得到熵的偏离函数

$$\begin{aligned}
S_m - S_m^{\ominus} &= -\left[\frac{\partial (A_m - A_m^{\ominus})}{\partial T}\right]_V \\
&= \int_{\infty}^{V_m} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V_m}\right] dV_m + R \ln \frac{V_m}{V_m^{\ominus}}
\end{aligned} \tag{1.112}$$

其他偏离函数则根据各状态函数定义求得:

$$\begin{aligned}
U_m - U_m^{\ominus} &= A_m - A_m^{\ominus} + T(S_m - S_m^{\ominus}) \\
&= -\int_{\infty}^{V_m} \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] dV_m
\end{aligned} \tag{1.113}$$

$$\begin{aligned}
H_m - H_m^{\ominus} &= U_m - U_m^{\ominus} + pV_m - p^{\ominus} V_m^{\ominus} \\
&= -\int_{\infty}^{V_m} \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] dV_m + RT(Z-1)
\end{aligned} \tag{1.114}$$

$$\begin{aligned}
G_m - G_m^{\ominus} &= A_m - A_m^{\ominus} + RT(Z-1) \\
&= -\int_{\infty}^{V_m} \left(p - \frac{RT}{V_m}\right) dV_m + RT(Z-1) - RT \ln \frac{V_m}{V_m^{\ominus}}
\end{aligned}$$

由吉氏函数与逸度因子的关系，

$$G_m - G_m^{\ominus} = RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}} = RT\ln\frac{f}{p} + RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \tag{1.115}$$

求得逸度因子(非偏离函数)为：

$$\ln\phi = \ln\frac{f}{p} = -\frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V_m}\left(p - \frac{RT}{V_m}\right)dV_m + (Z-1) - \ln Z \tag{1.116}$$

由以上公式可以看出偏离函数 $U_m - U_m^{\ominus}$，$H_m - H_m^{\ominus}$ 及 $\ln(f/p)$与参考压力 $p^{\ominus}$的选择无关；而 $A_m - A_m^{\ominus}$，$S_m - S_m^{\ominus}$，$G_m - G_m^{\ominus}$ 与 $p^{\ominus}$有关，因此用任何一个以压力为显函数的状态方程以及规定了参考态后，就能用上述公式计算所有的偏离函数。

为了计算的方便定义了一个枚举类型和一个集合类型，而利用这两个类型可定义相应的集合。

第一个是枚举类型 SEType，该集合中的元素列举了各种表征系统物质特性的模型，即状态方程的类型，定义如下：

SEType=(seVDW, seRK, seSV, sePR, sePT, seLK);

集合中的元素对应的状态方程类型依次为范德华方程，RK 方程，…，LK 方程。例如常使用参数 EoS:SEType，将它作为控制参数，用于选择状态方程的类型。

第二个是集合类型 TFTypes，该集合中的元素列举了各种要计算的热力学函数的类型，定义如下：

TFTypes=set of (tfU, tfH, tfS, tfA, tfG, tfPh, tfAll);

集合中元素对应的热力学函数依次为热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数、逸度因子、所有性质。通过选定集合变量 TFun 为上述集合的某个子集时，就选择了相应的热力学函数。某些过程中，参数被设定为类型 TFTypes，例如常使用参数 TFun:TFTypes，过程中将它作为控制参数，用于选择要计算的热力学函数。

2. 范德华方程的偏离函数

将范德华方程代入前述的普遍表达式中，经数学处理后可得范德华方程的偏离函数，表达式为

$$U_m - U_m^{\ominus} = -\frac{a}{V_m} \tag{1.117}$$

$$H_m - H_m^{\ominus} = -\frac{a}{V_m} + RT(Z-1) \tag{1.118}$$

$$S_m - S_m^{\ominus} = R\ln\frac{V_m - b}{V_m} + R\ln\frac{V_m}{V_m^{\ominus}} \tag{1.119}$$

$$A_m - A_m^\ominus = -RT\ln\frac{V_m - b}{V_m} - \frac{a}{V_m} - RT\ln\frac{V_m}{V_m^\ominus} \tag{1.120}$$

$$G_m - G_m^\ominus = -RT\ln\frac{V_m - b}{V_m} - \frac{a}{V_m} + RT(Z-1) - RT\ln\frac{V_m}{V_m^\ominus} \tag{1.121}$$

$$\ln\frac{f}{p} = -\ln\frac{V_m - b}{V_m} - \frac{a}{RTV_m} + (Z-1) - \ln Z \tag{1.122}$$

由上述公式可见，在指定 T、p 求偏离函数时，首先要求得 Z、V_m，才能进一步计算偏离函数值。由范德华方程参数 A，B 的定义，可得：

$$\frac{a}{V_m} = RT\frac{A}{Z} \tag{1.123}$$

$$\frac{b}{V_m} = \frac{B}{Z} \tag{1.124}$$

利用以上关系式，代入到式(1.117)~(1.122)得

$$U_m - U_m^\ominus = -RT\frac{A}{Z} \tag{1.125}$$

$$H_m - H_m^\ominus = RT\left(-\frac{A}{Z} + Z - 1\right) \tag{1.126}$$

$$S_m - S_m^\ominus = R\left[\ln(Z-B) - \ln\frac{p}{p^\ominus}\right] \tag{1.127}$$

$$A_m - A_m^\ominus = -RT\left[\ln(Z-B) + \frac{A}{Z} - \ln\frac{p}{p^\ominus}\right] \tag{1.128}$$

$$G_m - G_m^\ominus = RT\left[-\ln(Z-B) - \frac{A}{Z} + Z - 1 + \ln\frac{p}{p^\ominus}\right] \tag{1.129}$$

$$\ln\frac{f}{p} = -\ln(Z-B) - \frac{A}{Z} + Z - 1 \tag{1.130}$$

为了编制程序的方便，令

$$C = \ln(p/p^\ominus) \tag{1.131a}$$

$$C_1 = \ln(Z-B) \tag{1.131b}$$

$$C_2 = A/Z \tag{1.131c}$$

使用这些变量，范德华方程的偏离函数可表达为

$$U_m - U_m^\ominus = -RTC_2 \tag{1.132}$$

$$H_m - H_m^\ominus = RT(-C_2 + Z - 1) \tag{1.133}$$

$$S_m - S_m^\ominus = R(C_1 - C) \tag{1.134}$$

$$A_m - A_m^\ominus = -RT(C_1 + C_2 - C) \tag{1.135}$$

$$G_m - G_m^\ominus = RT(-C_1 - C_2 + Z - 1 + C) \tag{1.136}$$

$$\ln\frac{f}{p}=-C_1-C_2+Z-1 \tag{1.137}$$

根据以上公式编制了计算范德华方程偏离函数的过程 DepVDW。过程框图见图 1-20(53页)。

过程 DepVDW 的功能参数表如下:

过 程 名　DepVDW

功　　能　计算范德华方程偏离函数。

入口参数　TFun:TFTypes,选择要计算的热力学函数。

当 TFTypes 取值为 tfU、tfH、tfS、tfA、tfG 时,分别表示热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数;

当 TFTypes 取值为 tfPh 时,表示逸度因子;

当 TFTypes 取值为 tfAll 时,表示所有性质。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

Z:Real,压缩因子。

出口参数　Um,Hm,Sm,Am,Gm:Real,热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数,$J\cdot mol^{-1}$。

Phi:Real,逸度因子的自然对数。

全程常量　Rgas,PStandard。

单元变量　Aa,Bb,Rt1:Real。

3.RK 方程的偏离函数

同理,将 RK 方程代入得偏离函数的普遍表达式,并经整理得:

$$\frac{a}{RT^{1.5}b}=\frac{A}{B} \tag{1.138}$$

$$\frac{b}{V_m}=\frac{B}{Z} \tag{1.139}$$

利用以上关系式可得 RK 方程偏离函数的表达式:

$$U_m-U_m^{\ominus}=-RT\left[\frac{1.5A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)\right] \tag{1.140}$$

$$H_m-H_m^{\ominus}=RT\left[-\frac{1.5A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)+Z-1\right] \tag{1.141}$$

$$S_m-S_m^{\ominus}=R\left[\ln(Z-B)-\frac{0.5A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)\right]-\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \tag{1.142}$$

$$A_m-A_m^{\ominus}=-RT\left[\ln\left(1-\frac{B}{Z}\right)+\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)\right]-RT\ln\frac{V_m}{V_m^{0}}$$

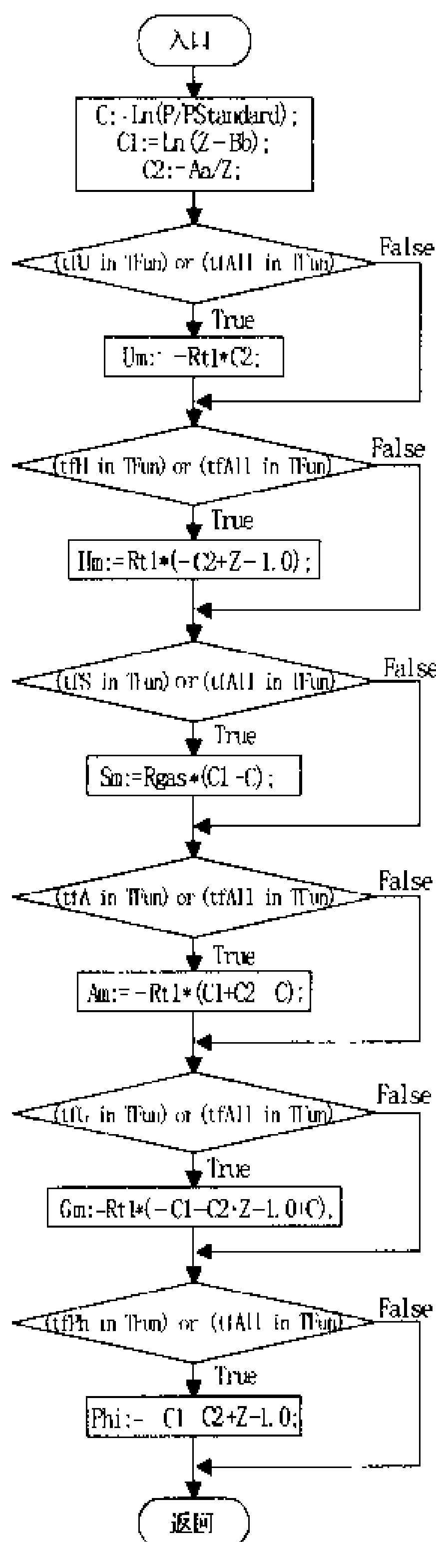


图 1-20　过程 DepVDW 的框图

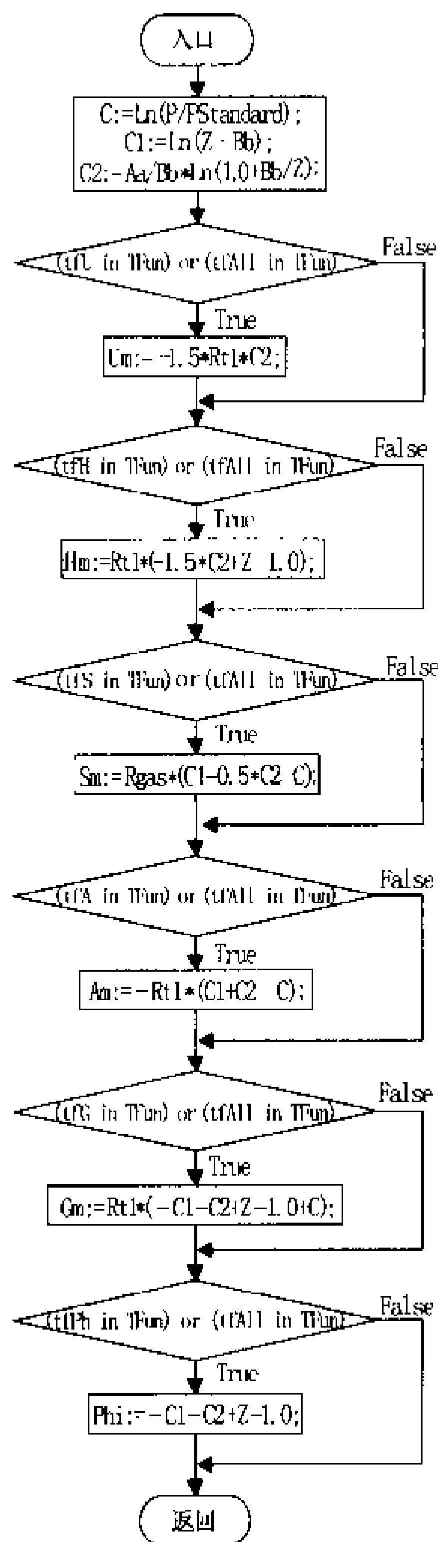


图 1-21　过程 DepRK 的框图

$$= -RT\left[\ln(Z-B)+\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)-\ln\frac{p}{p^{\ominus}}\right] \tag{1.143}$$

$$G_m - G_m^{\ominus} = RT\left[-\ln\left(1-\frac{B}{Z}\right)-\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)+Z-1\right]-RT\ln\frac{V_m}{V_m^{\ominus}}$$

$$=RT\left[-\ln(Z-B)-\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)+Z-1+\ln\frac{p}{p^{\ominus}}\right] \quad (1.144)$$

$$\ln\frac{f}{p}=-\ln(Z-B)-\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)+Z-1 \quad (1.145)$$

为了编制程序的方便,令

$$C=\ln(p/p^{\ominus}) \quad (1.146)$$

$$C_1=\ln(Z-B) \quad (1.147)$$

$$C_2=\frac{A}{B}\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right) \quad (1.148)$$

使用上述变量,RK方程的偏离函数可表达为

$$U_m-U_m^{\ominus}=-1.5RTC_2 \quad (1.149)$$

$$H_m-H_m^{\ominus}=RT(-1.5C_2+Z-1) \quad (1.150)$$

$$S_m-S_m^{\ominus}=R(C_1-0.5C_2-C) \quad (1.151)$$

$$A_m-A_m^{\ominus}=-RT(C_1+C_2-C) \quad (1.152)$$

$$G_m-G_m^{\ominus}=RT(-C_1-C_2+Z-1+C) \quad (1.153)$$

$$\ln\frac{f}{p}=-C_1-C_2+Z-1 \quad (1.154)$$

根据这些公式,编制了计算 RK 方程偏离函数的过程 DepRK。过程框图见图1-21。

过程 DepRK 的功能参数表如下:

过 程 名　DepRK

功　　能　计算RK方程偏离函数。

入口参数　TFun:TFTypes,选择要计算的热力学函数。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

Z:Real,压缩因子。

出口参数　Um,Hm,Sm,Am,Gm:Real,热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数,J·mol^{-1}。

Phi:Real,逸度因子的自然对数。

全程常量　Rgas,PStandard。

单元变量　Aa,Bb,Rt1:Real;

已知温度和压力,用范德华方程和RK方程计算偏离函数的主程序框图见图

1-6、图1-8和图1-22。只要按由立方型方程计算体积的主程序框图进行数据的输入和计算，然后输入 OYN='Y'，并将框图1-22接在图1-6或1-8的接点1处，输入需要计算的偏离函数 TFTypes 的值，再接着调用过程 DepVDW 或 DepRK，即可得到指定的偏离函数。打印结果后，程序结束。

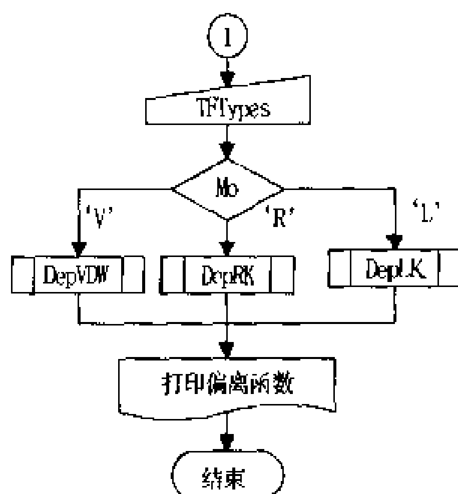


图1-22 计算偏离函数的主程序框图

4.LK 方程的偏离函数

LK 方程是用对比参数表示的状态方程，需改写为用对比参数来表示。由理想对比体积的定义式(1.66)可得：

$$V_{\mathrm{m}} = RV_{\mathrm{r}}T_{\mathrm{c}}/p_{\mathrm{c}} \tag{1.155}$$

将式(1.111)~(1.116)改写为以 T_{r}、V_{r}为独立变量表达的偏离函数，并把各偏离函数化成无因次量，可得到如下普遍表达式

$$\frac{U_{\mathrm{m}}^{\ominus} - U_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} = \int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[p_{\mathrm{r}} - T_{\mathrm{r}} \left(\frac{\partial p_{\mathrm{r}}}{\partial T_{\mathrm{r}}} \right)_{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} \tag{1.156}$$

$$\frac{H_{\mathrm{m}}^{\ominus} - H_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} = \int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[p_{\mathrm{r}} - T_{\mathrm{r}} \left(\frac{\partial p_{\mathrm{r}}}{\partial T_{\mathrm{r}}} \right)_{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} - T_{\mathrm{r}}(Z-1) \tag{1.157}$$

$$\frac{S_{\mathrm{m}}^{\ominus} - S_{\mathrm{m}}}{R} - \ln \frac{p}{p^{\ominus}} = \int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[\frac{1}{V_{\mathrm{r}}} - \left(\frac{\partial p_{\mathrm{r}}}{\partial T_{\mathrm{r}}} \right)_{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} - \ln Z \tag{1.158}$$

$$\frac{A_{\mathrm{m}}^{\ominus} - A_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} + T_{\mathrm{r}} \ln \frac{p}{p^{\ominus}} = \int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[p_{\mathrm{r}} - \frac{T_{\mathrm{r}}}{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} + T_{\mathrm{r}} \ln Z \tag{1.159}$$

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\ominus} - G_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} + T_{\mathrm{r}} \ln \frac{p}{p^{\ominus}} = \int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[p_{\mathrm{r}} - \frac{T_{\mathrm{r}}}{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} + T_{\mathrm{r}} \ln Z - T_{\mathrm{r}}(Z-1) \tag{1.160}$$

$$\ln \frac{f}{p} = -\int_{\infty}^{V_{\mathrm{r}}} \left[\frac{p_{\mathrm{r}}}{T_{\mathrm{r}}} - \frac{1}{V_{\mathrm{r}}} \right] \mathrm{d}V_{\mathrm{r}} - \ln Z + (Z-1) \tag{1.161}$$

将 LK 方程代入以上公式可得 LK 方程偏离函数的表达式：

$$\frac{U_{\mathrm{m}}^{\ominus} - U_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} = -T_{\mathrm{r}} \left[-\frac{b_2 + 2b_3/T_{\mathrm{r}} + 3b_4/T_{\mathrm{r}}^2}{T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}} - \frac{c_2 - 3c_3/T_{\mathrm{r}}^2}{2T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}^2} + \frac{d_2}{5T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}^5} + 3E \right] \tag{1.162}$$

$$\frac{H_{\mathrm{m}}^{\ominus} - H_{\mathrm{m}}}{RT_{\mathrm{c}}} = -T_{\mathrm{r}} \left[Z - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_{\mathrm{r}} + 3b_4/T_{\mathrm{r}}^2}{T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}} - \frac{c_2 - 3c_3/T_{\mathrm{r}}^2}{2T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}^2} + \frac{d_2}{5T_{\mathrm{r}}V_{\mathrm{r}}^5} + 3E \right] \tag{1.163}$$

$$\frac{S_m^\ominus - S_m}{R} - \ln\frac{p}{p^\ominus} = -\ln Z + \frac{b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3}{V_r} + \frac{c_1 - 2c_3/T_r^3}{2V_r^2} + \frac{d_1}{5V_r^5} - 2E \tag{1.164}$$

$$\frac{A_m^\ominus - A_m}{RT_c} + T_r\ln\frac{p}{p^\ominus} = -T_r\left[-\ln Z + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{2V_r^2} + \frac{D}{5V_r^5} + E\right] \tag{1.165}$$

$$\frac{G_m^\ominus - G_m}{RT_c} + T_r\ln\frac{p}{p^\ominus} = -T_r\left[Z - 1 - \ln Z + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{2V_r^2} + \frac{D}{5V_r^5} + E\right] \tag{1.166}$$

$$\ln\frac{f}{p} = Z - 1 - \ln Z + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{2V_r^2} + \frac{D}{5V_r^5} + E \tag{1.167}$$

式(162)～(167)中

$$E = \frac{C_4}{2T_r^3\gamma}\left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right)\right] \tag{1.168}$$

已知 T_r，p_r及 ω 时，利用上述公式就可计算得到流体的偏离函数。具体计算步骤是：首先由 T_r，p_r 分别求解简单流体的 $V_r^{(0)}$，$Z^{(0)}$以及基准流体的 $V_r^{(R)}$，$Z^{(R)}$。这在前面已作了讨论，只要调用过程 LK 即可得到 $V_r^{(0)}$，$Z^{(0)}$，$V_r^{(R)}$，$Z^{(R)}$值。然后，将 $V_r^{(0)}$，$Z^{(0)}$代入有关的偏离函数公式中，可得到简单流体的偏离函数值；将 $V_r^{(R)}$，$Z^{(R)}$代入后则可得到基准流体的偏离函数值。最后，利用三参数对应状态理论，计算得到实际流体的偏离函数值。例如，对于焓的偏离函数为：

$$\frac{H_m^\ominus - H_m}{RT_c} = \left(\frac{H_m^\ominus - H_m}{RT_c}\right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R}\left[\left(\frac{H_m^\ominus - H_m}{RT_c}\right)^{(R)} - \left(\frac{H_m^\ominus - H_m}{RT_c}\right)^{(0)}\right] \tag{1.169}$$

其他热力学性质的偏离函数也可按同样方法计算。

根据这些公式，编制了计算 LK 方程偏离函数的过程 DepLK，过程框图见图 1－23。

过程 DepLK 的功能参数表如下：

过 程 名　DepLK

功　　能　计算 LK 方程偏离函数。

入口参数　TFun：TFTypes，选择要计算的热力学函数。

Tr：Real，对比温度。

Pr：Real，对比压力。

LK_Z：Array01，简单流体和基准流体的压缩因子。

出口参数　Um，Hm，Sm，Am，Gm，Phi：Real，流体的热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数，逸度因子的自然对数。

LK_Ph：Array01，简单流体和基准流体逸度因子的自然对数。

全程常量 Rgas,PStandard。

全程变量 Tc,Pc,W:Real(入)。

调用过程 Dep_LK。

已知温度和压力,用LK方程计算偏离函数的主程序框图见图1-8和图1-22。只要按由LK方程计算体积的主程序框图进行数据的输入和计算,然后再输入需要计算的偏离函数TFTypes,接着调用过程DepLK即可算得指定的偏离函数。与前面计算范德华方程和RK方程偏离函数的方法相同。

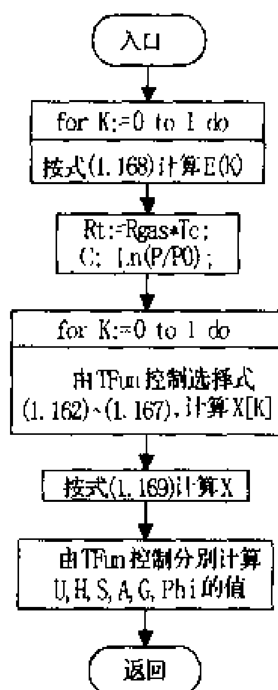
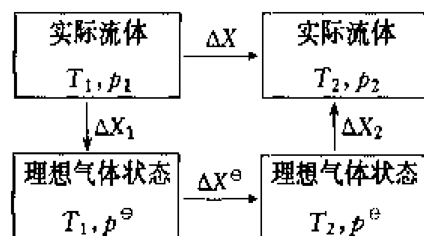


图1-23 过程DepLK的框图

1.3.2 单组分系统热力学性质的变化

1. 等温过程计算

作为状态函数,热力学性质在两个状态之间的变化量只与初终态有关,而与所经历的途径无关。为了计算流体从状态1(T_1,p_1)变化到状态2(T_2,p_2)热力学性质的变化值,可设计右图所示的途径。它把整个变化分成三步,使其经过参考压力$p^{\ominus}$下的理想气体状态,于是两个状态之间热力学性质的变化值ΔX为



$$\Delta X = \Delta X_1 + \Delta X^{\ominus} + \Delta X_2 \quad (1.170)$$

其中ΔX_1为T_1,p_1状态下实际流体与处于相同温度、参考压力$p^{\ominus}$下的理想气体的热力学性质之差,即偏离函数

$$\Delta X_1 = (X^{\ominus} - X_{p_1})_{T_1} \quad (1.171)$$

同样,ΔX_2也是实际流体处于T_2,p_2状态时的偏离函数,

$$\Delta X_2 = (X_{p_2} - X^{\ominus})_{T_2} \quad (1.172)$$

$\Delta X^{\ominus}$项代表理想气体在等压下温度对热力学性质的影响,可用气体的标准摩尔定压热容$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$计算。

对于等温过程,由于$T_1=T_2=T$,$\Delta X^{\ominus}=0$,式(1.170)可简化为

$$\Delta X = \Delta X_1 + \Delta X_2 = (X_{p_2} - X^{\ominus})_T - (X_{p_1} - X^{\ominus})_T \quad (1.173)$$

因此,等温过程热力学性质的变化值等于流体在两个状态时的偏离函数之差。

利用立方型状态方程和LK方程计算等温过程热力学性质变化的框图见图1-24。由图可见,已知温度和压力计算等温过程热力学性质的变化需要输入:控制参数Md的值及相应的参数,当Md=0时需要输入Tc、Pc和偏心因子W(选

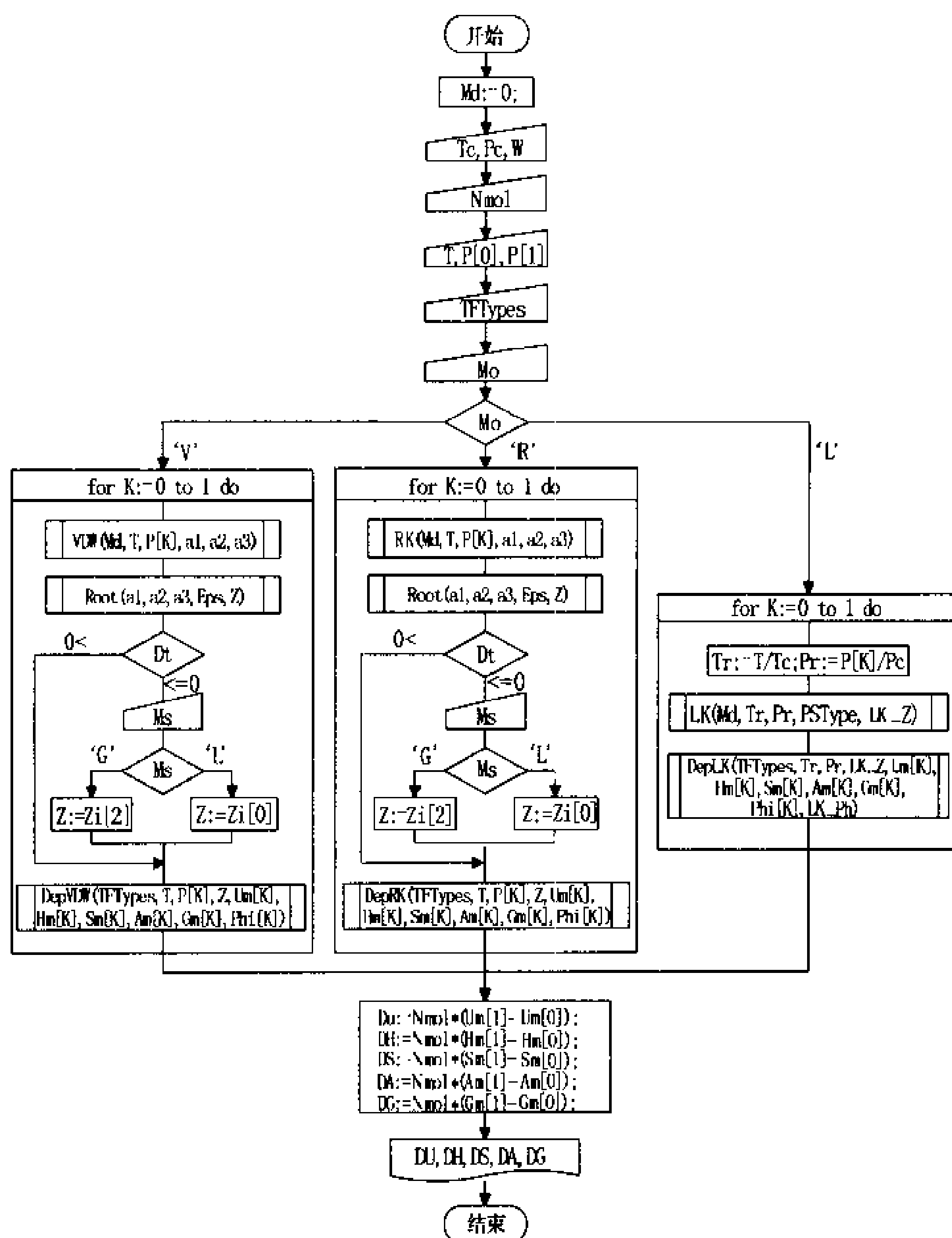


图 1－24　等温过程热力学性质变化计算的主程序框图

择 LK 方程时需要输入)；物质的量 Nmol，温度 T，压力 P[0]、P[1]；选择要计算的热力学函数 TFTypes 的值，输入模型参数 Mo 的值。数据输入结束后，对立方型方程：用循环语句对两个状态分别调用过程 VDW 或 RK，接着调用过程 Root，再调用计算对应模型的偏离函数过程 DepVDW 或 DepRK；对 LK 方程：用循环语句对两个状态分别调用过程 LK，DepLK 计算偏离函数。最后由终态的偏离函数减去

初态的偏离函数求得过程热力学性质的变化值。主程序框图实际上是控制参数 Md=0 时的情况。对立方型方程如 Md=1,则需要输入状态方程参数 Ac、Bc,而不需输入 Tc、Pc。需要说明的是,框图 1-24 实际上是取 TFTypes=tfAll,即所有性质都计算的情况。如果不是全部计算,则应由 TFTypes 的取值不同来确定。

2. 非等温过程计算

非等温过程,热力学性质的变化必须考虑理想气体的热力学性质随温度的变化,对理想气体有以下热力学关系:

$$\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\partial T}\right)_{p^{\ominus}} = C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus} \tag{1.174}$$

$$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\partial T}\right)_{p^{\ominus}} = \frac{C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}}{T} \tag{1.175}$$

式中 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$为理想气体的热容,即气体的标准摩尔定压热容。它与温度的关系常用多项式表示,现取如下形式:

$$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{1.176}$$

将上式代入式(1.174)和(1.175)并由 T_1 积分至 T_2 可得:

$$\Delta H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}\mathrm{d}T$$

$$= a(T_2 - \mathrm{T}_1) + \frac{b(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \frac{c(T_2^3 - T_1^3)}{3} + \frac{d(T_2^4 - T_1^4)}{4} \tag{1.177}$$

$$\Delta S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to \mathrm{T}_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}}{T}\mathrm{d}T$$

$$= a\ln\left(\frac{T_2}{\mathrm{T}_1}\right) + b(T_2 - T_1) + \frac{c(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \frac{d(T_2^3 - T_1^3)}{3} \tag{1.178}$$

由热力学函数的关系式可求得其他热力学函数的表达式分别为:

$$\Delta U_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) = \Delta H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) - R(T_2 \to T_1) \tag{1.179}$$

$$\Delta A_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) = \Delta U_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) - T_2[S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0) + \Delta S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0 \to T_2)] + T_1[S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0) + \Delta S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0 \to T_1)] \tag{1.180}$$

$$\Delta G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to \mathrm{T}_2) = \Delta H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1 \to T_2) - T_2[S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0) + \Delta S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0 \to T_2)] + T_1[S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0) + \Delta S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0 \to T_1)] \tag{1.181}$$

式中 T_0 为基准温度,K。$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0)$为 T_0 时的标准摩尔熵。由以上公式可知,

$\Delta A_m^\ominus$,$\Delta G_m^\ominus$ 与基准温度 T_0 下的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(T_0)$有关。

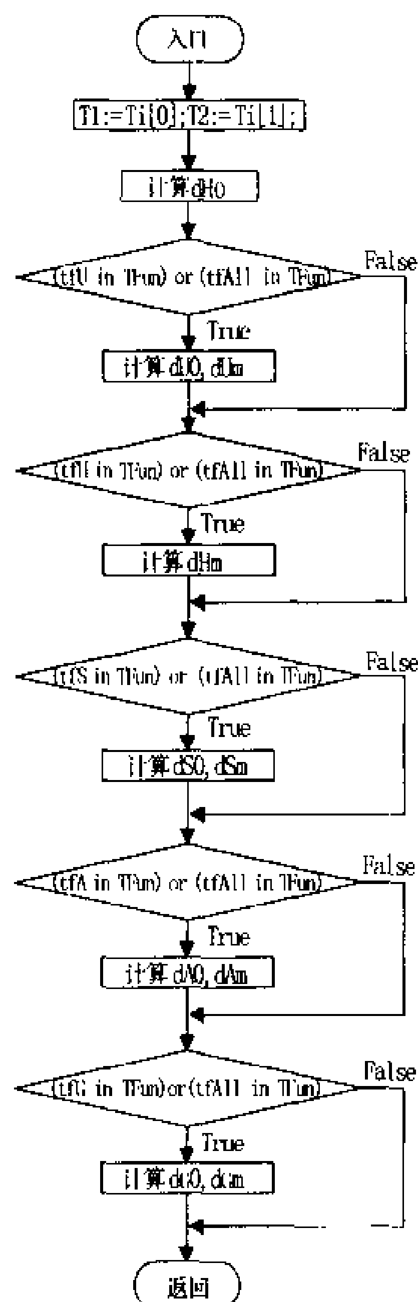


图 1－25　过程 Delta 的框图

由式(1.177)～(1.181)可计算得到非等温过程理想气体的热力学性质变化 $\Delta X_m^\ominus$,再按式(1.170)即可得到非等温过程热力学性质的变化值。据此编制了计算非等温过程热力学函数变化的过程 Delta。过程 Delta 的计算框图见图 1－25。

过程 Delta 的功能参数表如下:

过 程 名	Delta
功　　能	计算温度变化时热力学函数的增值。
入口参数	TFun:TFTypes,选择要计算的热力学函数。
	Ti:Array01,两个状态的温度,K。
	Ui,Hi,Si,Ai,Gi:Array01,两个状态的热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数,$J \cdot mol^{-1}$。
出口参数	Um,Hm,Sm,Am,Gm:Real,摩尔热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的增值,$J \cdot mol^{-1}$。
全程常量	Rgas,T298。
全程变量	Cp0:Array03(入)。
	S0:Real(入)。
调用函数	Fcp,Fcp1。

在过程 Delta 中要调用函数 Fcp,按式(1.178)计算 $\Delta S_m^\ominus(T_1 \to T_2)$,调用函数 Fcp1 计算 $\Delta H_m^\ominus(T_1 \to T_2)$。

利用立方型状态方程和 LK 方程计算非等温过程热力学性质变化的框图见图 1－26。由图可见,已知温度和压力计算非等温过程热力学性质的变化需要输入:控制参数 Md 值及相应的参数值,Md＝0 时,需要输入 Tc、Pc 和偏心因子 W(选择 LK 方程时需要输入);物质的量 Nmol,输入物质的热容方程系数,温度 T[0]、T[1],压力 P[0]、P[1];选择要计算的热力学函数 TFTypes 的值,选择模型参数 Mo 的值。数据输入结束后,对立方型方程,在两个状态下分别调用 VDW 或

RK,Root,DepVDW 或 DepRK 计算偏离函数;对 LK 方程:在两个状态下依次调用

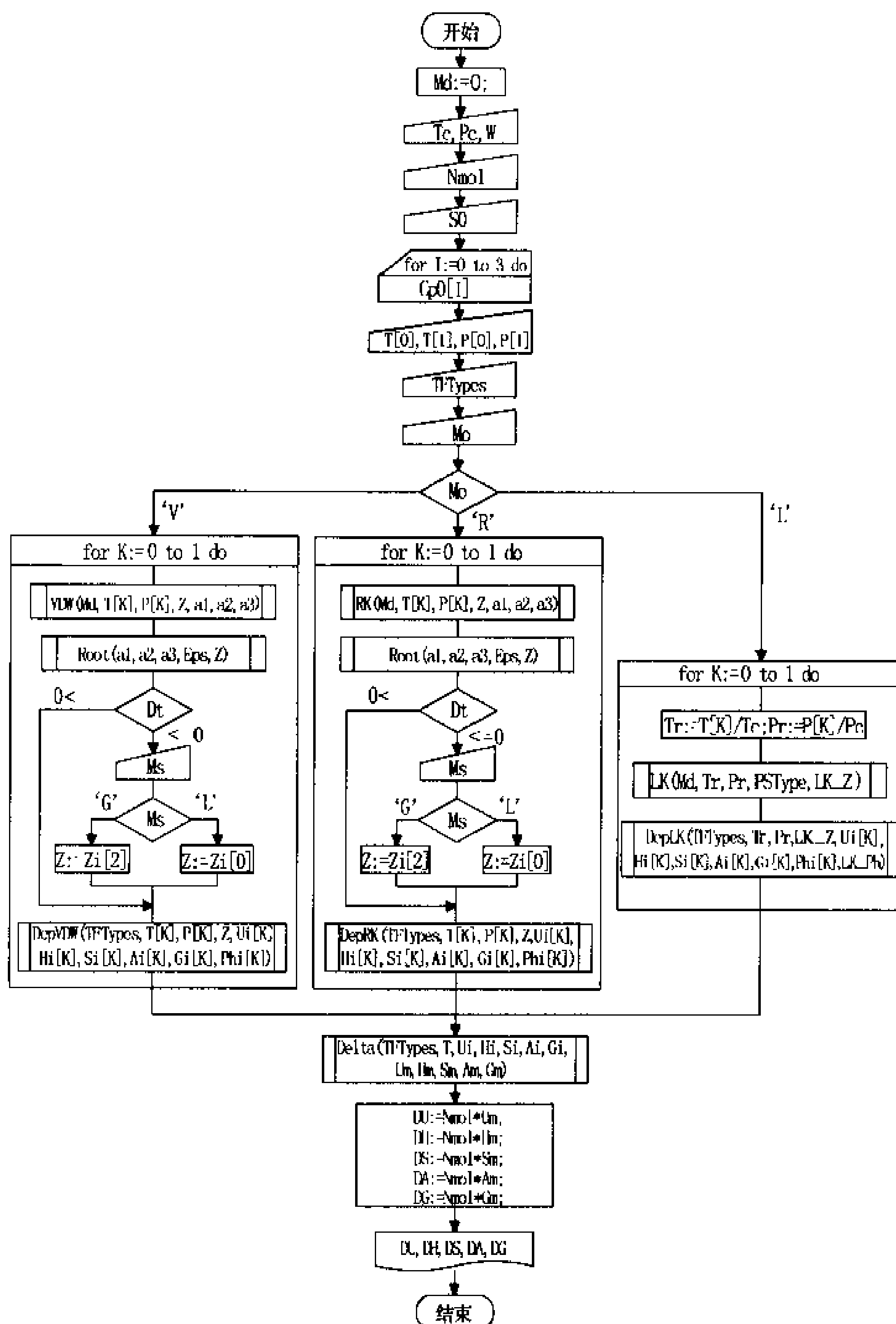


图 1-26 非等温过程热力学性质变化计算的主程序框图

LK,DepLK 过程计算偏离函数。然后调用 Delta 计算 1mol 物质的热力学性质的变化值,最后再乘以物质的量 Nmol,即可求得过程热力学性质的变化值。主程序框图实际上是控制参数 Md=0 时的情况。对立方型方程如 Md=1,则需要输入状态方程参数 Ac、Bc,而不需输入 Tc、Pc。

需要强调的是:如果要计算亥氏函数和吉氏函数,还需要输入 298.15K 时物质的标准摩尔熵 S0。

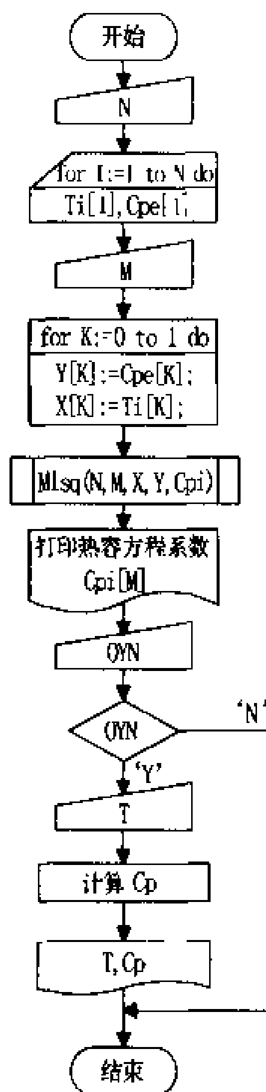


图 1-27　标准摩尔定压热容方程关联的主程序框图

3. 气体的标准摩尔定压热容方程的关联

前面我们给出了气体的标准摩尔定压热容方程式(1.176),许多物质的热容方程系数 a,b,c,d 值能在有关手册中查到,但在使用时必须注意适用的范围。在缺少有关物质的热容方程系数或实际使用的温度范围与系数的适用范围不符时,就要对物质在不同温度时的标准摩尔定压热容数据进行关联,以求得热容方程的系数。对式(1.176),可用最小二乘法原理拟合多项式的方法,由温度-热容实验数据求得热容方程的系数 a,b,c,d。

用最小二乘法拟合幂次多项式,已编制为过程 Mlsq,该过程在单元 Maths 中,最小二乘法拟合幂次多项式的原理及其功能参数表参见附录 6。热容方程式(1.176)可用如下幂次多项式表示:

$$y = a_0 + a_1 x + \cdots + a_m x^m = \sum_{j=0}^{m} a_j x^j$$

式中 m 为多项式的最高幂指数($m < N$),a_j($j=0,1,\cdots,m$)是多项式的系数。

对热容方程式(1.176)来说,热容 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$ 作为 y,温度 T 作为 x,m 取 3,然后调用过程 Mlsq 进行多项式拟合,即可得到幂次多项式的系数,进而得到热容方程式的系数 a,b,c,d。

利用不同温度的热容数据关联热容方程的主程序框图见图 1-27,由图可见输入数据有:实验数据组数 N,不同温度所对应的热容数据 Ti[I]、Cpe[I],多项式的最高幂指数 M。输入以上数据后,只要调用 Mlsq 即可得到热容方程的系数 Cpi[M]。多项式的最高幂指数 M 如何取值?一般根据实验数据的多少和温度范围,当实验数据组数多、温度范围大时,可取 M=3、4;当实验数据组数少、温度范围小时,可取 M=

2。数据输入结束后,就可调用过程 Mlsq,求解得到热容方程的系数。

1.3.3 多组分系统的偏离函数

在1.2节中研究了 pVT 关系的计算,介绍了混合物 pVT 关系的计算方法。其中,虚拟临界参数法和混合物状态方程法都把混合物看作一个虚拟的纯物质,具有虚拟的特征参数。引入混合规则后,就能确定混合物的虚拟参数,把状态方程扩大应用于混合物。这种方法能描述混合物的 pVT 关系,如同纯物质一样可用状态方程计算混合物的各种热力学性质。此外,混合物的状态方程还可表达各种偏摩尔性质、组分的逸度和逸度因子。

本节主要讨论利用 RK 方程和 LK 方程计算混合物的热力学性质及各组分的逸度因子。

1.3.1 节所述偏离函数的概念及计算公式同样适用于混合物。应该注意的是,虚拟的纯物质是对于确定了组成的混合物而言的。对于不同组成的混合物,对应的虚拟纯物质是不同的。因此,混合物的偏离函数应该是实际流体与该流体在标准态压力下处于理想气体状态时的热力学性质之间的偏差。比较的基准除了温度相同外,还必须保持混合物的组成不变。对于确定组成的混合物,利用混合规则即可求得状态方程的混合物参数。在计算混合物的偏离函数时,应采用相应的混合物的状态方程参数和混合物的压缩因子。

对于温度、压力及组成恒定的混合物,利用 RK、LK 方程计算偏离函数的主程序框图参见图 1-19 和图 1-22。由图 1-19 可见在用 RK、LK 方程计算混合物的压缩因子后,再输入 OYN='Y',由接点 1 处转入图 1-22 继续调用过程DepRK 或 DepLK,由 TFTypes 的取值计算混合物的偏离函数。

用上述计算方法不仅可以用来计算混合物的各种热力学函数,还能用于计算混合物的逸度因子,它是作为混合物整体时的逸度因子。

1.3.4 多组分系统热力学性质的变化

1. 等温过程计算

由等温过程计算式(1.173)可知,等温过程热力学性质的变化值就等于流体在两个状态下的偏离函数之差,结合上一节混合物偏离函数的计算方法,就可进一步计算混合物在等温过程的热力学性质的变化值。利用 RK 方程和 LK 方程计算等温过程热力学性质变化的框图见图 1-28。输入数据有:Md=0,组分数 M,M 种物质的临界参数 Tci[I]、Pci[I]和偏心因子 Wi[I],混合物的量 Nmol,温度 T 和压力 P[0]、P[1],各物质的组成 Y[I],要计算的热力学函数 TFTypes 及选择的模型 Mo。接着分别对两个状态调用 RKm、DepRK 或 LKm、DepLK,即可求得两个状态

下 1mol 物质的偏离函数。然后由混合物的量 Nmol 乘上两个状态下偏离函数的差值，就求得了该混合物等温过程热力学性质的变化值。

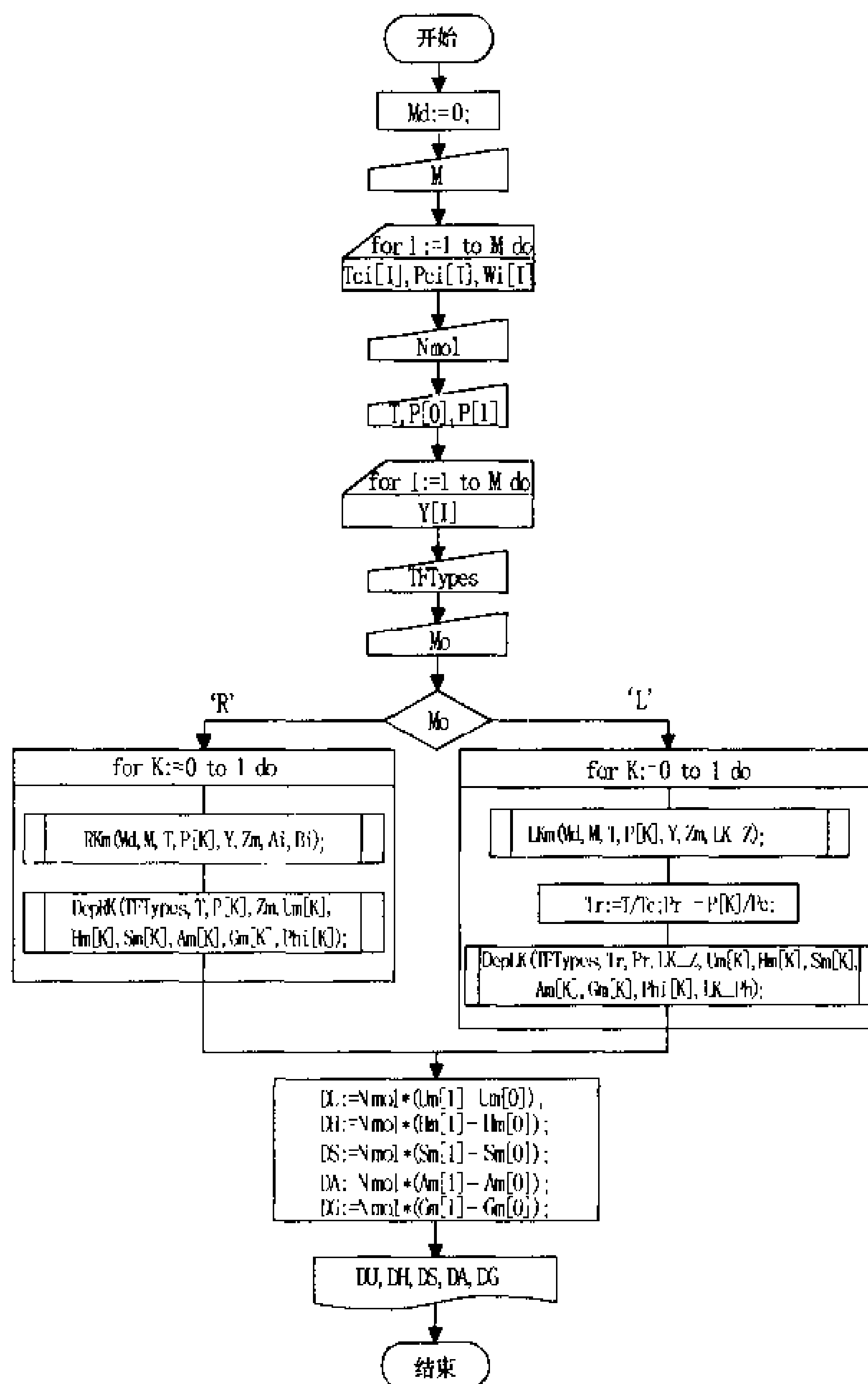


图 1-28 混合物等温过程热力学性质变化计算的主程序框图

2. 非等温过程

非等温过程，热力学性质的变化必须考虑理想气体的热力学性质随温度的变

化 $\Delta X_m^\ominus$。对组成恒定的理想气体混合物从温度 T_1 变化到 T_2 时,其摩尔热力学性质的变化为:

$$\Delta X_m^\ominus(T_1 \to T_2) = X_m^\ominus(T_2) - X_m^\ominus(T_1) \tag{1.182}$$

式中 $X_m^\ominus(T)$是在温度 T 时理想气体混合物的摩尔热力学性质。

由于理想气体混合物必定是理想溶液,因而混合物的热力学性质与各纯组分性质的关系是:

$$X_m^\ominus(T) = \sum_{i=1}^{M} y_i X_{m,i}^\ominus(T) + \Delta_{mix} X_m^{id} \tag{1.183}$$

其中 $X_{m,i}^\ominus(T)$是在温度 T 时纯组分i 的理想气体的摩尔热力学性质,$\Delta_{mix} X_m^{id}$ 是理想溶液的混合摩尔性质。理想溶液的混合性质应遵循下列关系:

$$\Delta_{mix} U_m^{id} = 0 \tag{1.184a}$$

$$\Delta_{mix} H_m^{id} = 0 \tag{1.184b}$$

$$\Delta_{mix} S_m^{id} = -R\sum_{i=1}^{M} y_i \ln y_i \tag{1.184c}$$

$$\Delta_{mix} A_m^{id} = RT\sum_{i=1}^{M} y_i \ln y_i \tag{1.184d}$$

$$\Delta_{mix} G_m^{id} = RT\sum_{i=1}^{M} y_i \ln y_i \tag{1.184e}$$

利用式(1.182)~(1.184)可以得到理想气体混合物热力学性质随温度而变化的关系式:

$$\Delta U_m^\ominus(T_1 \to T_2) = \sum_{i=1}^{M} y_i \Delta U_{m,i}^\ominus(T_1 \to T_2) \tag{1.185a}$$

$$\Delta H_m^\ominus(T_1 \to T_2) = \sum_{i=1}^{M} y_i \Delta H_{m,i}^\ominus(T_1 \to T_2) \tag{1.185b}$$

$$\Delta S_m^\ominus(T_1 \to T_2) = \sum_{i=1}^{M} y_i \Delta S_{m,i}^\ominus(T_1 \to T_2) \tag{1.185c}$$

$$\Delta A_m^\ominus(T_1 \to T_2) = \sum_{i=1}^{M} y_i \Delta A_{m,i}^\ominus(T_1 \to T_2) + R(T_2 - T_1)\sum_{i=1}^{M} y_i \ln y_i \tag{1.185d}$$

$$\Delta G_m^\ominus(T_1 \to T_2) = \sum_{i=1}^{M} y_i \Delta G_{m,i}^\ominus(T_1 \to T_2) + R(T_2 - T_1)\sum_{i=1}^{M} y_i \ln y_i \tag{1.185e}$$

式(1.185)中 $\Delta X^{\ominus}_{m,i}(T_1 \to T_2)$，$X = U、H、S、A、G$，可由式(1.177)～(1.181)计算，计算时还需使用各组分气体的标准摩尔定压热容方程。

由式(1.185)计算得到 $\Delta X^{\ominus}$，然后计算两个状态的偏离函数 ΔX_1 和 ΔX_2，最后按式(1.170)即可得到非等温过程的热力学性质变化值 ΔX。据此编制了计算非等温过程热力学函数的过程 MDelta，框图见图 1-29。

过程 MDelta 的功能参数表如下：

过 程 名　MDelta

功　　能　计算温度变化时混合物热力学函数的增值。

入口参数　TFun：TFTypes，选择要计算的热力学函数。

M：Byte，组分数。

Ti：Array01，两个状态的温度，K。

Y：ArrayM，各组分的摩尔分数 y_i。

Ui，Hi，Si，Ai，Gi：Array01，两个状态的热力学能、焓、熵、赫氏函数、吉氏函数的偏离函数，$J \cdot mol^{-1}$。

出口参数　Um，Hm，Sm，Am，Gm：Real，摩尔热力学能、焓、熵、亥氏函数、吉氏函数的增值，$J \cdot mol^{-1}$。

全程常量　Rgas，T298。

全程变量　Cp0i：ArrayM3(入)。

S0i：ArrayM(入)。

调用函数　Fcp，Fcp1。

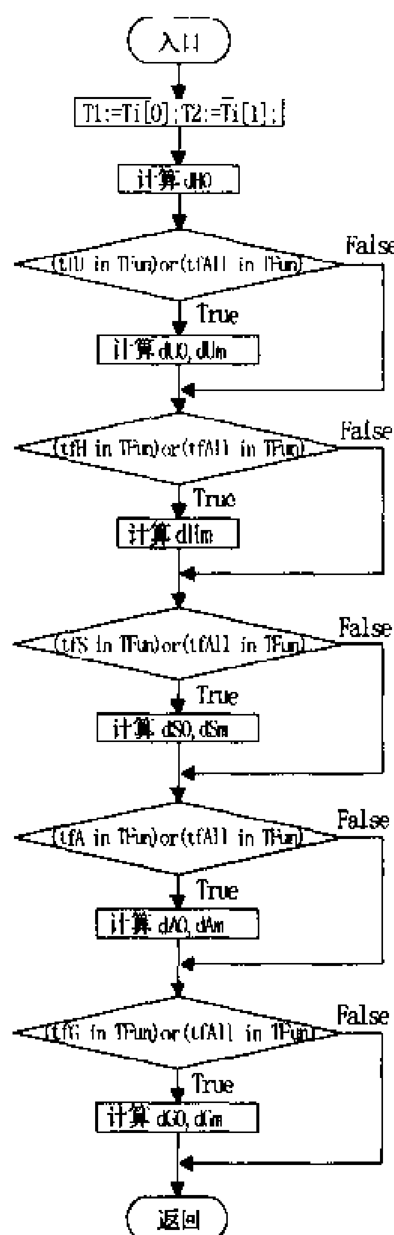


图 1-29　过程 MDelta 的框图

利用 RK 方程和 LK 方程计算非等温过程热力学性质变化的主程序框图见图 1-30。输入数据有：Md=0，组分数 M，M 种物质的临界参数Tci[I]、Pci[I]和偏心因子 Wi[I]，混合物的量 Nmol，各组分的热容方程系数，两个状态的温度 T[0]、T[1]和压力 P[0]、P[1]，各物质的组成 Y[I]，要计算的热力学函数 TFTypes 及选择的模型 Mo。数据输入结束后，对 RK 方程：在两个状态下分别调用 RKm，DepRK 计算偏离函数；对 LK 方程：在两个状态下依次调用 LKm，DepLK 过程计算偏离函数。然后调用过程 MDelta 计算 1mol 物质热力学性质的变化值，

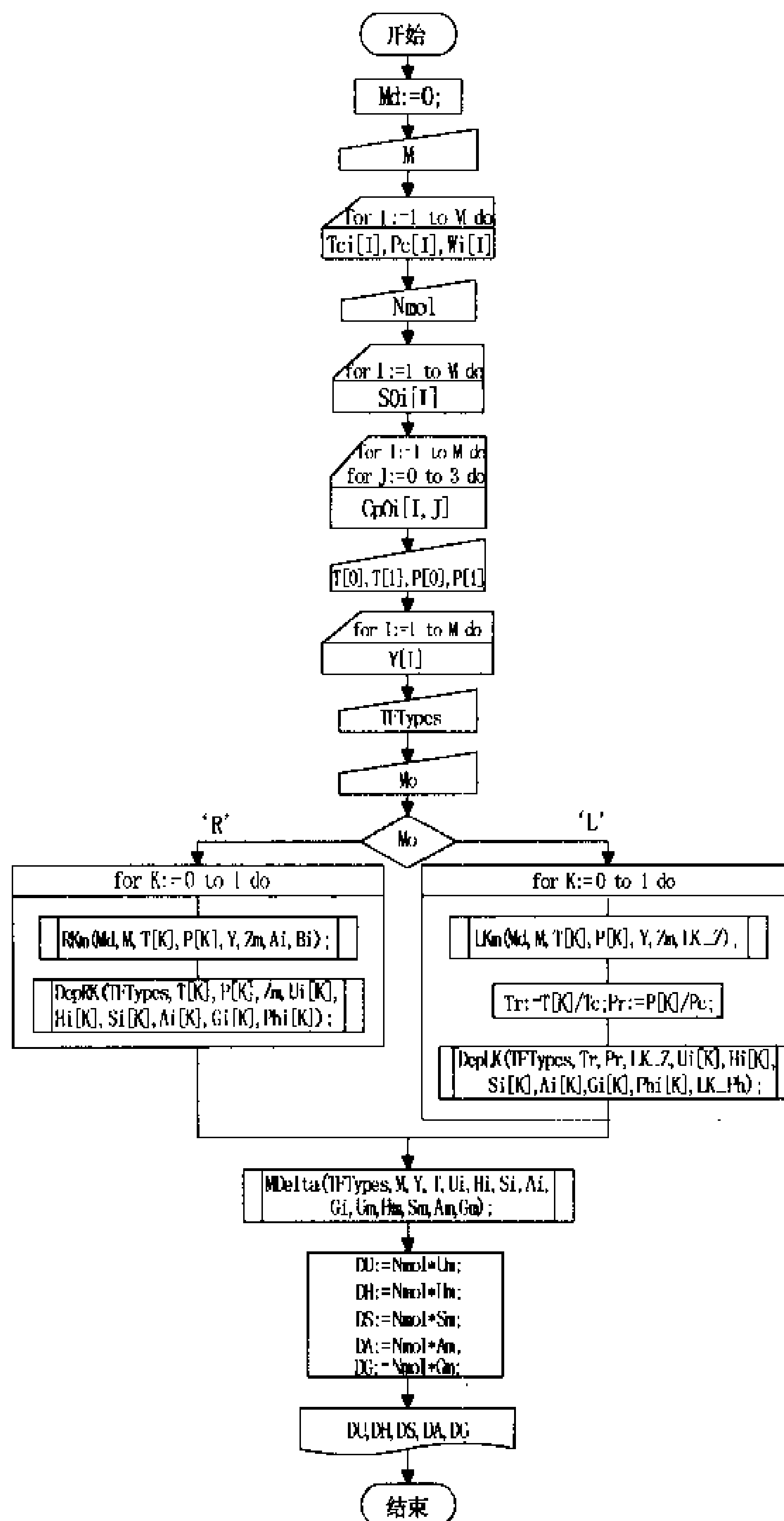


图 1-30 混合物非等温过程热力学性质变化计算的主程序框图

最后再乘以混合物的量 Nmol，即可求得该混合物非等温过程热力学性质的变化值。

如果要计算亥氏函数和吉氏函数，还需要输入 298.15K 时各组分的标准摩尔熵。

1.3.5 组分逸度因子

对于混合物，要区别混合物的逸度 f、逸度因子 ϕ 与混合物中某组分 i 的逸度 f_i、逸度因子 ϕ_i。前者将混合物看作一个整体，后者指每一个组分的贡献。前面已经讨论了混合物的逸度、逸度因子的计算，现在来讨论混合物中组分的逸度、逸度因子的计算。

要计算混合物中某组分的逸度，仍需利用 pVT 关系。根据化学势与逸度的关系，有

$$\mu_i - \mu_i^{\ominus} = RT\ln\frac{f_i}{f_i^{\ominus}} = RT\ln\frac{f_i}{p^{\ominus}y_i} \tag{1.186}$$

由热力学知道

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} \tag{1.187}$$

结合式(1.186)、(1.187)可得

$$RT\ln\frac{f_i}{p^{\ominus}y_i} = \left[\frac{\partial(A - A^{\ominus})}{\partial n_i}\right]_{T,V,n_{j\neq i}} \tag{1.188}$$

利用 $p = nZRT/V$，$p^{\ominus} = nRT/V^{\ominus}$ 上式可写成

$$RT\ln\frac{f_i}{py_i} = \left[\frac{\partial(A - A^{\ominus})}{\partial n_i}\right]_{T,V,n_{j\neq i}} - RT\ln Z + RT\ln\frac{V}{V^{\ominus}} \tag{1.189}$$

亥氏函数的偏离函数可表示为：

$$A - A^{\ominus} = -\int_{\infty}^{V}\left(p - \frac{nRT}{V}\right)dV - nRT\ln\frac{V}{V^{\ominus}} \tag{1.190}$$

将式(1.190)代入式(1.189)可得组分逸度因子的表达式：

$$\ln\phi_i = \ln\frac{f_i}{py_i} = -\frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{RT}{V}\right]dV - \ln Z \tag{1.191}$$

1. 利用 RK 方程

对于混合物，将 RK 方程用总体积表示成：

$$p = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2a}{T^{0.5}V(V + nb)} \tag{1.192}$$

用 n^2 乘以式(1.96)、n 乘以式(1.97)得

$$n^2a = \sum_{i=1}^{M}(n_ia_i^{\frac{1}{2}})^2 \tag{1.193}$$

$$nb = \sum_{i=1}^{M}n_ib_i \tag{1.194}$$

将式(1.192)~(1.194)代入式(1.191),进行微分及积分运算,得到的结果是:

$$\ln\phi_i = \ln\frac{V_m}{V_m - b} + \frac{b_i}{V_m - b} - \frac{2a^{0.5}a_i^{0.5}}{RT^{1.5}b}\ln\frac{V_m + b}{V_m} + \frac{ab_i}{RT^{1.5}b^2}\left[\ln\frac{V_m + b}{V_m} - \frac{b}{V_m + b}\right] - \ln Z \tag{1.195}$$

利用式(1.38)、(1.39),上式可表示为:

$$\ln\phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)\frac{b_i}{b} - \frac{A}{B}\ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right)\left(\frac{2a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b}\right) \tag{1.196}$$

这就是利用 RK 方程计算混合物中组分逸度因子的公式。由此可知,计算混合物中组分逸度因子时,需要各组分的状态方程参数和混合物的状态方程参数以及压缩因子。

由上述原理,据式(1.196)编制了利用 RK 方程计算混合物中组分逸度因子的过程 PhiRK。过程框图见图 1-31。

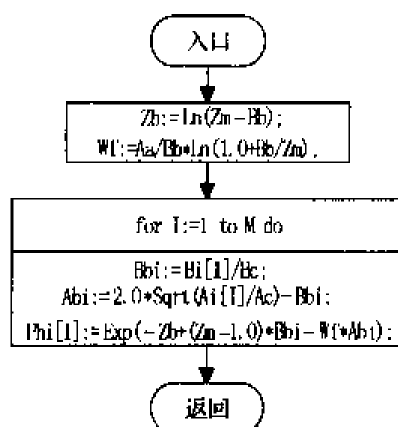


图 1-31 过程 PhiRK 的框图

过程 PhiRK 的功能参数表如下:

过 程 名 PhiRK

功　　能 用 RK 方程计算混合物中各组分的逸度因子。

入口参数 M:Byte,组分数。

Zm:Real,混合物的压缩因子。

Y:ArrayM,各组分的摩尔分数 y_i。

Ai,Bi:ArrayM,各组分的 RK 方程参数。

出口参数 Phi:ArrayM,各组分的逸度因子。

全程变量 Ac,Bc:Real(入)。

单元变量 Aa,Bb:Real。

用 RK 方程计算混合气体中各组分逸度因子的主程序框图见图 1-32。由图可见需要输入数据 Md,组分数 M,各组分对应的临界参数 Tci[I]、Pci[I]和偏心因子 Wi[I],混合物的温度 T,压力 P,各物质的组成 Y[I]及模型控制参数 Mo。数据

输入后，只要调用过程 RKm 和 PhiRK，就可计算得到混合物中各组分的逸度因子。

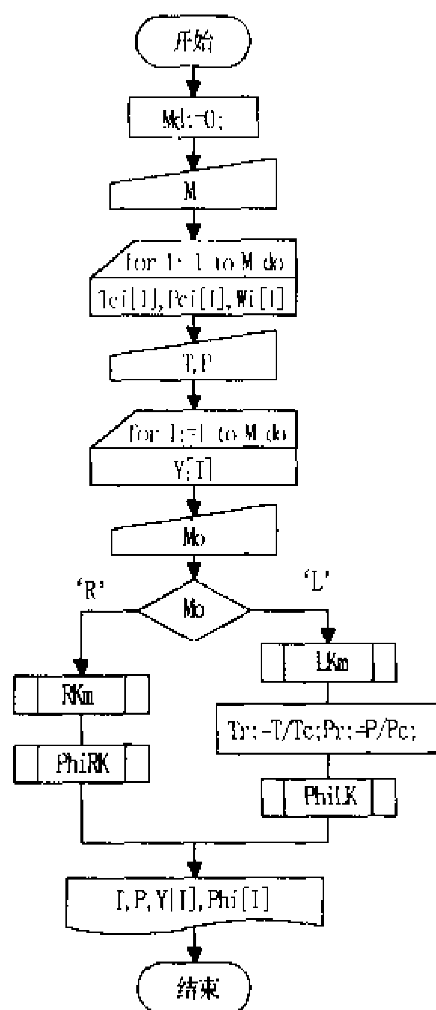


图 1-32　计算混合物逸度因子的主程序框图

2. 普遍化方法

对 RK 方程，当使用式(1.191)时，导出了用 RK 方程表示的组分逸度因子的计算公式。对于其他的以 p 为显函数表示的状态方程，都能由式(1.191)导出相应的组分逸度因子的计算公式。然而，当利用普遍化方法计算时，利用式(1.191)来导出混合物中各组分逸度因子是有困难的，因而需要寻找其他的方法。

混合物逸度因子 ϕ 与混合物中组分 i 的逸度因子 ϕ_i 之间是既有区别又有联系。热力学可以证明，$\ln\phi_i$ 是 $n\ln\phi$ 的偏摩尔量，即

$$\ln\phi_i = \left[\frac{\partial(n\ln\phi)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{1.197}$$

在前面，我们已经利用普遍化方法计算得到了 ϕ，因此，计算组分 i 的逸度因子实际上是已知总体量 $\ln\phi$ 求偏摩尔量 $\ln\phi_i$ 的问题。由计算偏摩尔量的公式可以写出

$$\ln\phi_i = \ln\phi - \sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} \tag{1.198}$$

应该注意的是，上式中 y_i 是从属变量，而其他 y_j $(j\neq i)$则是独立变量。式中偏导数的条件是 T，p 恒定，以及除组分 j,i 之外的其他组分的摩尔分数恒定。

普遍化法计算时，由于 $\phi=\phi(T_r,p_r,\omega)$，式(1.198)可展开为：

$$\ln\phi_i = \ln\phi - \sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left[\left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial T_r}\right)_{p_r,\omega}\left(\frac{\partial T_r}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} + \left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial p_r}\right)_{T_r,\omega}\left(\frac{\partial p_r}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]}\right] - \sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left[\left(\frac{\partial\ln\phi}{\partial\omega}\right)_{T_r,p_r}\left(\frac{\partial\omega}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]}\right] \tag{1.199}$$

上式中各项偏导数，利用热力学关系可求得

$$\left(\frac{\partial \ln\phi}{\partial T_r}\right)_{p_r,\omega} = -\frac{H_m - H_m^{\ominus}}{RT_rT} \tag{1.200}$$

$$\left(\frac{\partial \ln\phi}{\partial p_r}\right)_{T_r,\omega} = \frac{Z-1}{p_r} \tag{1.201}$$

由对比状态的定义可得

$$\left(\frac{\partial T_r}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} = -\frac{T_r}{T_c}\left(\frac{\partial T_c}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} \tag{1.202}$$

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} = -\frac{p_r}{p_c}\left(\frac{\partial p_c}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} \tag{1.203}$$

根据普遍化计算方法

$$\ln\phi = \ln\phi^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}}(\ln\phi^{(R)} - \ln\phi^{(0)}) \tag{1.204}$$

由上式可得

$$\frac{\partial \ln\phi}{\partial\omega} = \frac{\ln\phi^{(R)} - \ln\phi^{(0)}}{\omega^{(R)}} = \frac{\ln\phi - \ln\phi^{(0)}}{\omega} \tag{1.205}$$

把式(1.200)~(1.205)代入式(1.199),整理后为

$$\ln\phi_i = \ln\phi - \frac{1}{T_r}\left(\frac{H_m - H_m^{\ominus}}{RT_c}\right)\frac{1}{T_c}\sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left(\frac{\partial T_c}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} + \frac{(Z-1)}{p_c}\sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left(\frac{\partial p_c}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} - \frac{\ln\phi - \ln\phi^{(0)}}{\omega}\sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left(\frac{\partial \omega}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} \tag{1.206}$$

为简化公式,现引入一个函数 $g(x)$,定义

$$g(x) = \sum_{j=1,j\neq i}^{M} y_j\left(\frac{\partial x}{\partial y_j}\right)_{T,p,y[j,i]} \tag{1.207}$$

其中 x 为自变量,代表混合物的某一个参数。利用函数 $g(x)$ 的形式,将式(1.206)简写为

$$\ln\phi_i = \ln\phi - \frac{1}{T_r}\left(\frac{H_m - H_m^{\ominus}}{RT_c}\right)\frac{g(T_c)}{T_c} + (Z-1)\frac{g(p_c)}{p_c} - (\ln\phi - \ln\phi^{(0)})\frac{g(\omega)}{\omega} \tag{1.208}$$

这就是用普遍化方法计算混合物组分逸度因子的公式。在计算时,应由式(1.207)的函数形式,据混合规则计算 $g(T_C)$,$g(p_C)$,$g(\omega)$等。由 LK 方程的混合规则可求得以下关系式:

$$\frac{g(T_c)}{T_c} = 2\left[1 - \frac{\sum_{j=1}^{M} y_j V_{cji} T_{cji}}{V_c T_c}\right] - \frac{g(V_c)}{V_c} \tag{1.209}$$

$$\frac{g(V_c)}{V_c} = 2\left[1 - \frac{\sum_{j=1}^{M} y_j V_{cji}}{V_c}\right] \tag{1.210}$$

$$\frac{g(p_c)}{p_c} = \frac{g(Z_c)}{Z_c} + \frac{g(T_c)}{T_c} - \frac{g(V_c)}{V_c} \tag{1.211}$$

$$\frac{g(Z_c)}{Z_c} = -\frac{0.085(\omega - \omega_i)}{Z_c} \tag{1.212}$$

$$\frac{g(\omega)}{\omega} = 1 - \frac{\omega_i}{\omega} \tag{1.213}$$

根据式(1.208)~(1.213),编制了由普遍化方法计算混合物组分逸度因子的过程 PhiLK,过程框图见图 1-33。由图可见,进入该过程后要调用 DepLK,计算混合物焓的偏离函数和混合物的逸度因子。然后,利用式(1.208)~(1.213)计算混合物中各组分的逸度因子 ϕ_i。

过程 PhiLK 的功能参数表如下:

过 程 名　PhiLK

功　　能　用 LK 方程计算混合物中各组分的逸度因子。

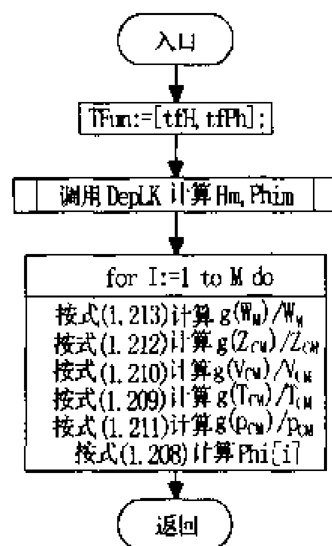


图 1-33　过程 PhiLK 的框图

入口参数　M:Byte,组分数。

Tr:Real,对比温度。

Pr:Real,对比压力。

Zm:Real,混合物的压缩因子。

LK_Z:Array01,简单流体和基准流体的压缩因子。

Y:ArrayM,各组分的摩尔分数 y_i。

出口参数　Phi:ArrayM,各组分的逸度因子。

全程常量　Rgas。

全程变量　Wi:ArrayM(入)。

Tc,W:Real(入)。

单元变量　Zc,Vc:Real。

Vcij,Tcij:ArrayMM。

调用函数　DepLK。

已知温度和压力,使用 LK 计算混合物组分逸度因子的主程序框图见图 1-32。由图可见需要输入数据 Md,组分数 M 及各组分对应的临界参数 Tci[I]、Pci[I]及 Wi[I],混合物的温度 T,压力 P,各物质的组成 Y[I]及模型控制参数 Mo。数据输入后,只要调用过程 LKm、PhiLK,就可计算得到混合物中各组分的逸度因子。

1.3.6 维里方程与气相逸度因子

维里方程原来是一种经验方程，也可由统计力学严格导出，具体形式如下：

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} + \cdots \tag{1.214}$$

式中 B、C、D 分别称为第二、第三、第四维里系数。理论推导表明，它们取决于温度以及分子间相互作用的位能函数。其中 B 代表两分子的相互作用，相应地 C、D 则代表三分子、四分子的相互作用。

若限于在低压和中压下使用，工程上常采用略去第二维里系数以后各项的维里方程：

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \tag{1.215}$$

这种形式的维里方程由于略去了高次项，不能用于高压气体或液体，而适用于低压气体，被广泛用于计算常压范围下气相的逸度。一般来说，维里方程适用范围在气相密度低于临界密度一半的场合，即

$$\rho \leqslant \frac{1}{2}\rho_c \tag{1.216}$$

若以压力表示，适用范围为：

$$p \leqslant \frac{T}{2}\frac{\sum_i y_i p_{ci}}{\sum_i y_i T_{ci}} \tag{1.217}$$

索诺波洛斯(Tsonopoulos)在毕彻(Pitzer)及渥可乃尔(O'connnel)等人工作的基础上，使用对应状态原理给出了对比第二维里系数的表达式为

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} + B^{(2)} \tag{1.218}$$

上式对极性分子及含氢键的分子更具使用价值。式中 $B^{(0)}$、$B^{(1)}$、$B^{(2)}$是对比温度的函数，可由以下公式计算：

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

$$B^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}$$

$$B^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \tag{1.219}$$

上式中的 a 为极性参数、b 为氢键参数，对非极性、非氢键类物质，a、$b=0$。a、b 可由实验数据拟合求得。表 1-4 给出了几类物质的 a、b 值。

表1-4　几类物质的 a、b 值

化合物种类	a	b
酮、醛、腈、醚、NH_3、H_2S、HCN、酯	$a=-2.112\times10^{-4}\mu_r-3.877\times10^{-21}\mu_r^8$	0
硫醇	0	0
一元卤代烷	$a=2.078\times10^{-4}\mu_r-7.048\times10^{-21}\mu_r^8$	19.4837
醇	0.0807	0.04~0.06
酚	-0.0136	0

注：表中的对比偶极距 μ_r 按下式计算：

$$\mu_r=\frac{\mu^2 p_c}{T_c^2} \tag{1.220}$$

式中 p_c 的单位为 Pa；T_c 的单位为 K；μ 为偶极距，其单位为 D。

混合物的第二维里系数 B 与组成的关系(混合规则)为：

$$B=\sum_i\sum_j y_i y_j B_{ij} \tag{1.221}$$

式中 B_{ii} 为纯组分 i 的第二维里系数，B_{ij} 为交叉第二维里系数，度量组分 i 和 j 的分子间交叉相互作用。各分子对的第二维里系数 B_{ij} 可按式(1.218)计算，这时只要将所有特性参数换为各分子对的特性参数即可。各分子对的特性参数可按以下混合规则来计算，其中临界参数和偏心因子为：

$$T_{cij}=(T_{ci}T_{cj})^{0.5}(1-k_{ij}) \tag{1.222}$$

$$p_{cij}=\frac{4T_{cij}\left(\frac{p_{ci}V_{ci}}{T_{ci}}+\frac{p_{cj}V_{cj}}{T_{cj}}\right)}{\left(V_{ci}^{\frac{1}{3}}+V_{cj}^{\frac{1}{3}}\right)^3} \tag{1.223}$$

$$\omega_{ij}=\frac{1}{2}(\omega_i+\omega_j) \tag{1.224}$$

k_{ij} 为相互作用参数。

极性参数和氢键参数为：

$$a_{ij}=\frac{1}{2}(a_i+a_j) \tag{1.225}$$

$$b_{ij}=\frac{1}{2}(b_i+b_j) \tag{1.226}$$

计算各分子对的第二维里系数 B_{ij} 后，再按式(1.221)计算混合物的第二维里系数 B 。

将式(1.215)代入式(1.116)，可得纯物质或混合物作为整体时的逸度因子计算式：

$$\ln\phi = \frac{2}{V_{\mathrm{m}}}B - \ln Z \tag{1.227}$$

将式(1.215)代入式(1.191),可得混合物中组分 i 的逸度因子计算式:

$$\ln\phi_i = \frac{2}{V_{\mathrm{m}}}\sum_j y_j B_{ij} - \ln Z \tag{1.228}$$

用式(1.227)、(1.228)计算逸度因子时,需要知道混合物的压缩因子和摩尔体积。它可通过求解式(1.215)得到。由式(1.215)可得

$$V_{\mathrm{m}}^2 - \frac{RT}{p}V_{\mathrm{m}} - \frac{RT}{p}B = 0 \tag{1.229}$$

由上式即可解得

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}} + \sqrt{(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}})^2 + 4V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}}B}}{2} \tag{1.230}$$

式中

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}} = \frac{RT}{p} \tag{1.231}$$

二次方程式(1.229)有实数解的条件是:

$$\Delta = (V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}})^2 + 4V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}}B \geqslant 0 \tag{1.232}$$

上式可以简化为

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{ig}} + 4B \geqslant 0 \tag{1.233}$$

由上式解得

$$\frac{Bp}{RT} \geqslant -0.25 \tag{1.234}$$

当满足上式时,表明式(1.229)有体积的实根,即可按式(1.230)解得体积和压缩因子,进而计算混合物的逸度因子。

当式(1.234)不能满足时,可采用另一种形式的维里方程。维里方程有两种形式,一种是将压缩因子以体积展开,即式(1.214);另一种是将压缩因子以压力展开,即

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \cdots \tag{1.235}$$

上式中,$B' = B/RT$,$C' = (C - B^2)/(RT)^2$。略去第二维里系数以后各项的维里方程式为:

$$Z = \frac{pV_{\mathrm{m}}}{RT} = 1 + B'p = 1 + \frac{B}{RT}p \tag{1.236}$$

采用以压力展开的维里方程,逸度因子的计算公式是:

$$\ln\phi = \frac{p}{RT}B \tag{1.237}$$

$$\ln\phi_i = \frac{p}{RT}\left(2\sum_j y_j B_{ij} - B\right) \tag{1.238}$$

显而易见,对于以压力展开的维里方程,已知 T, p 时可直接由式(1.236)计算得到压缩因子与体积,而由式(1.237)、(1.238)计算逸度因子。需要指出,对截断的维里方程,以体积展开的式(1.215)较优于以压力展开的式(1.236),且前者适用的压力(或密度)范围较广,因此一般宜采用以体积展开的维里方程式(1.215)。

1.3.7 偏摩尔量

对于任一广延性质 X,相应的偏摩尔量 X_i 的定义为:

$$X_i \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{1.239}$$

系统总体量与偏摩尔量的关系为:

$$X = \sum_i n_i X_i \tag{1.240}$$

总体摩尔量 X_m 是将混合物作为整体,一摩尔混合物的广延性质,总体摩尔量与偏摩尔量的关系为:

$$X_m = \sum_i x_i X_i \tag{1.241}$$

偏摩尔量 X_i 是一个强度性质,它是温度、压力、系统组成的函数。偏摩尔量不能通过实验直接测定,只能依据它的定义,由实验测定对应性质的总体量,通过计算求得。由实验数据计算偏摩尔量是溶液热力学计算中重要的内容之一。本节讨论二元系溶液中,各组分的偏摩尔量的计算。

1. 由总体摩尔量计算偏摩尔量

对于二元系,由偏摩尔量的定义(1.239)可导得:

$$X_1 = X_m + (1 - x_1)\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{1.242a}$$

$$X_2 = X_m - x_1\left(\frac{\partial X_m}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{1.242b}$$

当系统温度、压力恒定时,式(1.242)可写成:

$$X_1 = X_m + (1 - x_1)\frac{dX_m}{dx_1} \tag{1.243a}$$

$$X_2 = X_m - x_1\frac{dX_m}{dx_1} \tag{1.243b}$$

这两式表明,只要知道了 X_m 随组成变化的关系,就可求得 X_i。具体计算时,可采

用图解法或数值计算方法，本节介绍数值计算方法。

用最小二乘法对二元系的组成-总体摩尔量的数据进行拟合，拟合函数采用代数多项式的形式，即：

$$X_m = f(x_1) = \sum_{j=0}^{M} a_j x_1^j \tag{1.244}$$

式中，M 为多项式的最高幂指数，a_j 为多项式的系数。由上式可以导出：

$$\frac{dX_m}{dx_1} = \sum_{j=1}^{M} j a_j x_1^{j-1} \tag{1.245}$$

当由组成-总体摩尔量的实验数据拟合得到多项式的系数后，利用式(1.244)、(1.245)及式(1.243)就可求得两个组分的偏摩尔性质。

由以上方法编制了由总体摩尔量计算偏摩尔性质的过程 Pmi，过程框图见图 1-34。由图可见，过程中需要输入拟合多项式的最高幂指数 M 的值，接着调用过程 Mlsq，对组成-总体摩尔量的实验数据拟合得到多项式的系数。然后，用多项式的系数值，使用式(1.244)、(1.245)及式(1.243)计算两个组分的偏摩尔量。最后，计算总体摩尔量的实验值与计算值的偏差，得到拟合的均方根误差 Rms。其中，多项式的拟合过程 Mlsq 已在节 1.3.2 中给出。在过程 Pmi 中要调用函数 FPmi 计算某一组成的总体摩尔量及组分 1、2 的偏摩尔性质。函数 FPmi 的框图见图 1-35。

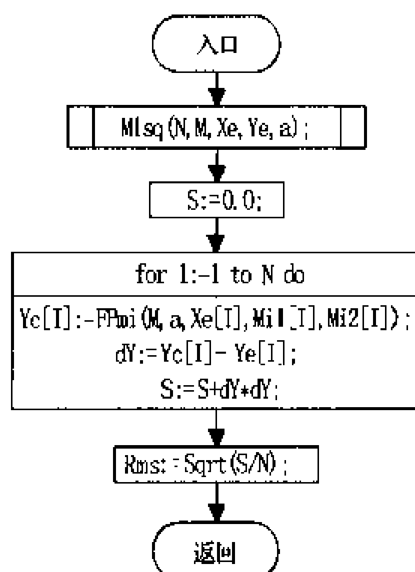


图 1-34 过程 Pmi 的框图

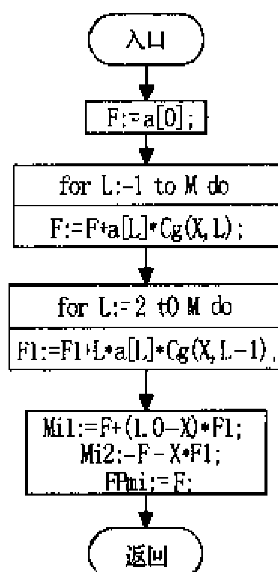


图 1-35 函数 FPmi 的框图

过程 Pmi 的功能参数表如下：

过 程 名 Pmi

功 能 由总体摩尔量计算偏摩尔性质。

入口参数 N:Byte,实验数据组数。

M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

Xe:ArrayN,组分 A 的摩尔分数。

Ye:ArrayN,总体摩尔量的实验值。

出口参数 Yc:ArrayN,用拟合多项式计算的总体摩尔量。

Mi1,Mi2 :ArrayN,组分 1、2 的偏摩尔性质。

a:ArrayM,拟合多项式的系数。

Rms:Real,拟合的总体摩尔量的均方根误差。

调用过程 Mlsq。

调用函数 FPmi。

函数 FPmi 的功能参数表如下:

函 数 名 FPmi

函数类型 Real

功 能 计算偏摩尔性质。

入口参数 M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

a:ArrayM,拟合多项式的系数。

X:Real,组分 A 的摩尔分数。

出口参数 Mi1,Mi2:Real,组分 1、2 的偏摩尔性质。

调用函数 Cg。

1.3.8 混合性质与超额函数

1. 混合热力学函数

混合摩尔量是在系统温度和压力下,由纯物质形成 1 摩尔混合物时,某广延性质 X 的变化,可表示为:

$$\Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}} \overset{\mathrm{def}}{=\!=} X_{\mathrm{m}} - \sum_{i} x_i X_i^* \tag{1.246}$$

式中 X_i^* 是纯 i 物质的摩尔量。

把式(1.241)代入式(1.246)中得:

$$\Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}} = \sum_{i} x_i X_i - \sum_{i} x_i X_i^* = \sum_{i} x_i (X_i - X_i^*) \tag{1.247}$$

由上式可知,相对于混合摩尔量 $\Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}}$ 来说,$X_i - X_i^*$ 也是偏摩尔量。因此,对二元系也可像 X_i 与 X_{m} 间的关系式(1.242)一样,写出 $X_i - X_i^*$ 与 $\Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}}$ 间的关系:

$$X_1 - X_1^* = \Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}} + (1 - x_1)\left[\frac{\mathrm{d}(\Delta_{\mathrm{mix}}X_{\mathrm{m}})}{\mathrm{d}x_1}\right] \tag{1.248a}$$

$$X_2 - X_2^* = \Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}} - x_1\left[\frac{\text{d}(\Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}})}{\text{d}x_1}\right] \tag{1.248b}$$

2. 由混合摩尔量求偏摩尔量

这样，只要知道 $\Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}}$ 随组成变化的关系，就可利用式(1.248a)和(1.248b)求得 $X_1 - X_1^*$、$X_2 - X_2^*$。显然用混合摩尔量求偏摩尔量，同样可采取由总体摩尔量求偏摩尔量的计算方法。

二元系的混合摩尔量与组成的关系有这样的特点：在两个端点处混合摩尔量等于零。即当 $x_1 = 0$ 时，$X_{\text{m}} = X_2^*$，$x_1 = 1$ 时，$X_{\text{m}} = X_1^*$。考虑到这个特点，对于二元系的组成-混合摩尔量的实验数据拟合时，函数形式通常采用以下 R-K(Redlich-Kester)多项式：

$$\Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}} = x_1x_2\sum_{j=0}^{M}a_j(x_1 - x_2)^j \tag{1.249}$$

可以看出，在两个端点处 R-K 多项式的函数值通过零点。

现引入新的变量，令：

$$X = x_1 - x_2 \tag{1.250}$$

$$Y = \frac{\Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}}}{x_1x_2} \tag{1.251}$$

式(1.249)可表示为

$$Y = \sum_{j=0}^{M}a_jX_j \tag{1.252}$$

因此，经过上述变量变换后，仍可按普通的代数多项式拟合，求取 R-K 多项式的系数 a_j。

由式(1.249)可以导出：

$$\frac{\text{d}\Delta_{\text{mix}}X_{\text{m}}}{\text{d}x_1} = 2x_1x_2\sum_{j=1}^{M}ja_j(x_1 - x_2)^{j-1} - \sum_{j=0}^{M}a_j(x_1 - x_2)^{j+1} \tag{1.253}$$

当由组成-混合摩尔量的实验数据拟合得到 R-K 多项式的系数后，再利用式(1.249)、(1.252)及式(1.248)即可求得 $X_1 - X_1^*$、$X_2 - X_2^*$。若有纯物质的摩尔性质数据 X_1^*、X_2^*，则可得到偏摩尔性质 X_1、X_2。

根据以上原理，编制了由混合摩尔量计算偏摩尔性质的过程 Pdmi，过程框图见图 1-36。由图可见，过程 Pdmi 分两部分：第一部分是由输入溶液的组成和混合摩尔量的实验数据，按式(1.243)进行数据变换；第二部分是调用过程 Mlsq，拟合得到 R-K 多项式的系数 a_j。然后按式(1.249)、(1.253)及式(1.248)即可求得组分的偏摩尔量，并计算混合摩尔量实验值与计算值的均方根误差。在过程 Pdmi

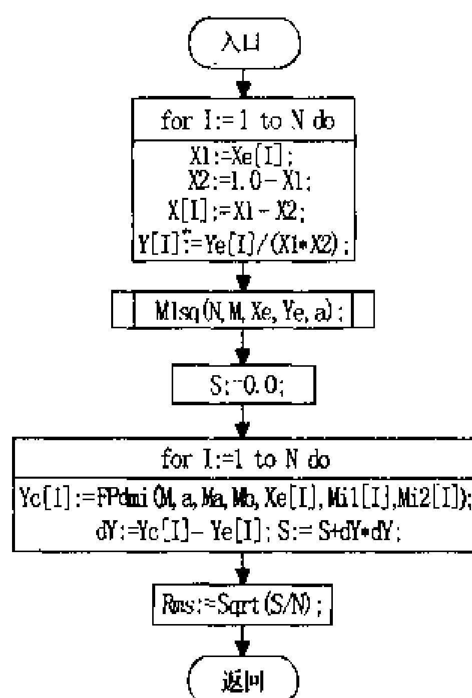


图1-36　过程Pdmi的框图

中要调用函数FPdmi计算某一组成的混合摩尔量及组分1、2的偏摩尔性质。函数FPdmi框图见图1-37。

过程Pdmi的功能参数表如下：

过 程 名　Pdmi

功　　能　由混合摩尔量计算偏摩尔性质。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

Xe:ArrayN,组分A的摩尔分数。

Ye:ArrayN,混合摩尔量的实验值。

Ma,Mb:Real,纯组分A,B的摩尔性质。

出口参数　Yc:ArrayN,由拟合多项式计算的总体摩尔量。

Mi1,Mi2:ArrayN,组分1、2的偏摩尔性质。

a:ArrayM,拟合多项式的系数。

Rms:Real,拟合的混合摩尔量的均方根误差。

调用过程　Mlsq。

调用函数　FPdmi。

函数FPdmi的功能参数表如下：

函 数 名　FPdmi

函数类型　Real

功　　能　计算偏摩尔性质。

入口参数　M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

Ma,Mb:Real,纯组分A,B的摩尔性质。

a:ArrayM,拟合多项式的系数。

X:Real,组分A的摩尔分数。

出口参数　Mi1,Mi2:Real,组分1、2的偏摩尔性质。

调用函数　Cg。

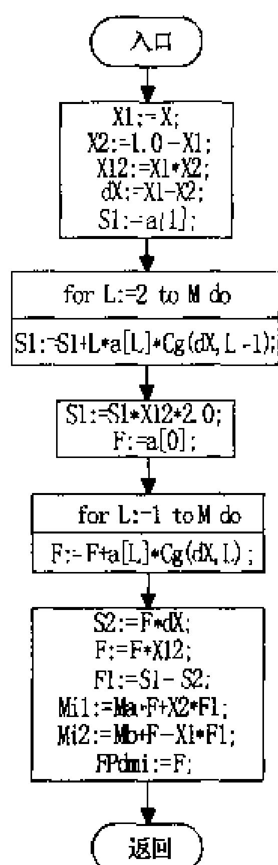


图1-37　函数FPdmi的框图

3. 超额函数

理想混合物的混合热力学函数为

$$\Delta_{\text{mix}} V_{\text{m}}^{\text{id}} = 0 \tag{1.254a}$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{id}} = 0 \tag{1.254b}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}}^{\text{id}} = -R\sum_i x_i \ln x_i \tag{1.254c}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{id}} = RT\sum_i x_i \ln x_i \tag{1.254d}$$

对于实际混合物,各种混合广延性质与以上四式有显著差别。实际混合物的热力学函数与理想混合物的相应热力学函数之差,定义为超额函数,又称过量函数,用 X^{E} 表示:

$$X^{\text{E}} \stackrel{\text{def}}{=\!=} X - X^{\text{id}} \tag{1.255}$$

由此导出摩尔超额函数可表示为

$$X_{\text{m}}^{\text{E}} = X_{\text{m}} - X_{\text{m}}^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}} X_{\text{m}} - \Delta_{\text{mix}} X_{\text{m}}^{\text{id}} \tag{1.256}$$

将式(1.254)的各式分别代入式(1.256)中,可得超额体积、超额焓、超额熵及超额吉氏函数为:

$$V_{\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} V_{\text{m}} \tag{1.257a}$$

$$H_{\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}} \tag{1.257b}$$

$$S_{\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}} + R\sum_i x_i \ln x_i \tag{1.257c}$$

$$G_{\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}} - RT\sum_i x_i \ln x_i \tag{1.257d}$$

混合性质与超额函数是混合物的重要特性,它们与温度及组成的关系是溶液热力学理论研究中的重要课题,文献中发表了大量超额函数的数据。式(1.257)中的各式给出了超额函数和混合性质的关系,因此混合性质可按下式求得:

$$\Delta_{\text{mix}} X_{\text{m}} = X_{\text{m}}^{\text{E}} + \Delta_{\text{mix}} X_{\text{m}}^{\text{id}} \tag{1.258}$$

混合吉氏函数,由热力学原理可以推导得到

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}} = RT\sum_i x_i \ln x_i + RT\sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{1.259}$$

将上式代入式(1.257d)中,可得超额吉氏函数为

$$G_{\text{m}}^{\text{E}} = RT\sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{1.260}$$

利用各广延性质之间的热力学关系,可得超额体积、超额焓及超额熵为:

$$V_{\text{m}}^{\text{E}} = RT\sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} \tag{1.261}$$

$$H_m^E = -RT^2\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} \tag{1.262}$$

$$S_m^E = -R\sum_i x_i \ln\gamma_i - RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} \tag{1.263}$$

不同超额函数之间的关系,与相应广延性质之间的关系一样。

同样,对于超额函数也可定义相应的偏摩尔超额函数:

$$X_i^E = \left(\frac{\partial X^E}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{1.264}$$

不难看出,偏摩尔超额体积等于偏摩尔混合体积,偏摩尔超额焓等于偏摩尔混合焓。由式(1.260)可得到组分 i 的偏摩尔超额吉氏函数为:

$$G_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = RT\ln\gamma_i \tag{1.265}$$

可见,$RT\ln\gamma_i$ 是 G^E 的偏摩尔量。因而,如果知道超额吉氏函数与溶液组成的关系,则可以求组分的活度因子。

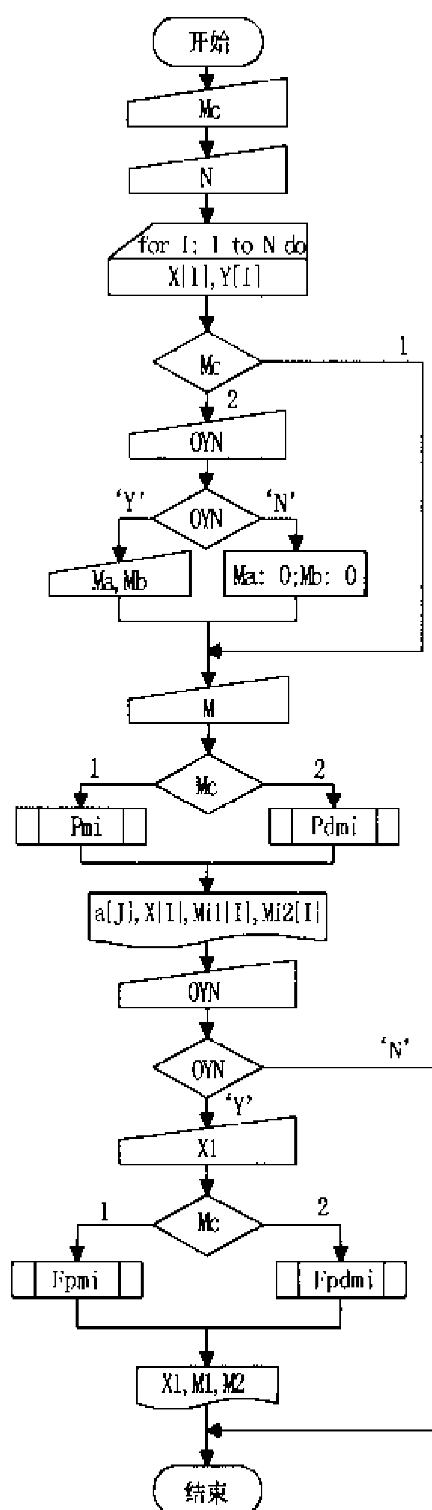


图 1-38　计算偏摩尔性质的主程序框图

利用二元系的组成-总体摩尔量、组成-混合摩尔量,计算偏摩尔性质的主程序框图见图 1-38。由图可见,两者的计算基本相同。它们都需要输入控制参数 Mc,Mc 取 1 时,需要输入组分 1 的摩尔分数及对应的总体摩尔量;Mc 取 2 时,输入组分 1 的摩尔分数及对应的混合摩尔量。接下来需要输入数据组数 N 及拟合多项式的最高幂指数 M。再分别调用不同的过程:前者调用过程 Pmi,后者调用过程 Pdmi。两者的区别是,前者需要输入的是与组成对应的总体摩尔量,后者需要输入的是与组成对应的混合摩尔量;前者调用过程 Pmi,后者调用过程 Pdmi,不要把两者混淆起来。

习　题

1. 计算在温度为411.2K,压力为34.45MPa时 C_3H_8 的摩尔体积,并与实验值 $9.90\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$ 比较。

2. 计算1kg CO_2 在373.2K和5.066 MPa下的体积。

3. 计算 C_4H_{10} 在460K和1.52 MPa下的摩尔体积(实验值为 $2.233\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$)。

4. 计算在522.1K和4.134MPa下1-C_4H_8 的摩尔体积(实验值为 $8.62\times10^{-4}\ m^3\cdot mol^{-1}$)。

5. 计算下列状态下 CH_4 的摩尔体积。

(1) 273.15K,40.53MPa;

(2) 673K,4.053MPa;

(3) 233.15K,5.066MPa。

6. 实验测得293.2K时 CO_2 的 p、V 数据如下:

p/MPa	0.6080	0.8106	1.013	1.216	1.520
$V_m\times10^3/m^3\cdot mol^{-1}$	3.887	2.874	2.272	1.969	1.466
p/MPa	2.027	2.533	3.040	4.053	
$V_m\times10^3/m^3\cdot mol^{-1}$	1.026	0.8181	0.6320	0.4432	

为了进行计算机计算,要用一个状态方程来表达,请推荐一个状态方程,要求平均误差在2%以下。

7. 分别用范德华、RK和LK方程计算348.2K和1.611MPa下,0.3kgNH_3(g)的体积,并与实验值 $0.0285m^3$ 比较。

8. 用实际气体状态方程计算在921K和13.78MPa时 H_2O(g)的比容,并将它与按理想气体状态方程计算的值和实验值 $0.0292\ m^3\cdot kg^{-1}$ 进行比较。

9. 10.13MPa下,1kgC_3H_8 的体积为 $7.81\times10^{-3}\ m^3$,计算其温度(实验值为526.4K)。

10. CH_4(g)的压力为14.19MPa,浓度为6 020$mol\cdot m^{-3}$,试分别用RK和LK方程计算其温度。

11. 0.5 kg的 C_8H_{18} 在2.74MPa时的体积为 $5.5\times10^{-3}\ m^3$,计算其温度。

12. 1molN_2 在273.15K时的体积为 $70.3\times10^{-6}\ m^3$,计算其压力(实验值为

40.58 MPa)。

13. 将0.5kg的NH_3(g)储于容积为0.030m^3的钢蛋中，浸于温度为338.6K的恒温槽中，试计算NH_3的压力。

14. 某反应器的容积为1.213m^3，温度为500.15K，内有45.4kg的C_2H_5OH(g)，计算反应器的压力(实验值为2.76MPa)。

15. 300.2K时，0.040m^3的钢瓶中储存了压力为14.69MPa的C_2H_4(g)，现从中提取了101 325Pa的气体12 m^3，求钢瓶中剩余气体的压力。

16. 计算6 kgCH_4和4kgC_2H_4的气体混合物在283.2K和8.106MPa下，混合气体的体积。

17. 计算444.26K和13.79 MPa下，$y_{CO_2}=0.5$和$y_{C_3H_8}=0.5$时混合气体的摩尔体积。

18. 计算461K和6.9MPa下，$y_{N_2}=0.3$，$y_{C_4H_{10}}=0.7$时形成的混合气体的摩尔体积。

19. 计算摩尔分数都为0.5时的H_2、CO混合气体在10.1 MPa及311 K时的密度。

20. 5kgN_2和CH_4的混合气体，摩尔分数都为0.5，在255 K从0.101325 MPa压缩至5.07MPa，计算：

(1) 初终态的体积及逸度因子；

(2) 过程的ΔH，ΔS，ΔG。

21. 2.068MPa、338.71K时，石油裂化气每天流量为56.63m^3，气体组成(摩尔分数)如下：

物质	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_8	C_4H_{10}
组成	0.45	0.10	0.25	0.07	0.08	0.05

(1) 计算在273.15K及101 325Pa下气体的流量。

(2) 计算混合气体在2.068MPa、338.71K和0.101325MPa、273.15K两个状态下的逸度和逸度因子，以及各组分的逸度和逸度因子。

(3) 计算混合气体从2.068MPa、338.71K变化至0.101325MPa、273.15K时过程的ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。

22. 用状态方程法计算43.91gCH_4和56.09g C_5H_{12}的混合气体在310.94K和10.33 MPa下的体积、各组分的逸度及逸度因子。

23. 1mol C_4H_{10}在410.95K时，由10 132.5 Pa压缩至2.067MPa，计算过程的ΔG和两个状态的逸度。

24. 计算 C_4H_{10}在 444.3K，由 1.378MPa 压缩至 13.78MPa 时的摩尔焓变和熵变。

25. 1mol C_3H_8 在 473.2K 时，由 0.1013MPa 压缩至 4.053MPa，求过程的 ΔH、ΔS、ΔG 和两个状态的逸度。

26. 计算 CO_2 在 323K、10.13MPa 时的逸度。并计算在该状态下，U、H、S 的偏差函数。

27. 计算 N_2 在 273.15K、10.13MPa 时的逸度，并同文献值 9.83 MPa 比较。计算该状态时 H、A、G 的偏差函数。

28. 计算在 406.95K、10.20MPa 时 C_3H_8 的逸度因子和逸度。计算该状态时 H、S、G 的偏差函数。

29. 计算在 360.93K，压力分别为 1.207、1.581、10.13MPa 时异丁烷的逸度因子及逸度（当压力为 10.13MPa 时，异丁烷为液态，在此温度下饱和蒸气压为 1.581MPa）。计算各状态下 U、H、S、A、G 的偏差函数。

30. 在稳定流动过程中，将 14.19MPa、298.15K 的正丁烷加热至 444.25K，出口压力降至 13.78MPa，求加热 1mol C_4H_{10}所需的热量。

31. 压力为 2.207MPa 及温度为 317.15K 的乙烯气体，由压缩机绝热压缩至 4.053MPa，温度升高至 560.15K，求每压缩 1 mol C_2H_4(g)时，压缩机所消耗的功。

32. 在稳定流动过程中，将 473.15K、4.053MPa 的乙烯冷却至 303.15K，压力降至 3.95MPa 时，问 1mol C_2H_4 冷却时放出多少热量。

33. 计算 10.89mol C_3H_8 从 366.15K、2.027MPa 变化至 255.15K、101 325Pa 时，焓和熵的变化值。

34. 计算 5mol 1,3-C_4H_6 由 399.82K、2.533MPa 压缩至 549.82K、12.67MPa 时，过程的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 和两个状态的逸度因子。

35. 计算 1mol C_3H_6(g)从 101 325Pa 和 255.37K 变化至 410.93K 和 5.516 MPa 时过程的 ΔU、ΔH、ΔS。

36. 求 1-C_4H_8 从 273.15K、0.1267MPa（这时 1-C_4H_8 为饱和液体）变化为 478K、6.89 MPa 的气体时，1-C_4H_8(g)的摩尔体积 V_m，过程的 ΔU、ΔH 和 ΔS。已知 1-C_4H_8 在 273.15K 时的摩尔蒸发焓为 21.80kJ·mol^{-1}。

37. 311K 和 1.38MPa 时，计算 1 摩尔 CO_2 和 C_3H_8 混合气体（$y_{CO_2}=0.5$）的体积、逸度因子及各组分逸度因子。

38. 计算 290K 和 81MPa 时，下列气体各组分的逸度因子。

(1) O_2；

(2) N_2；

(3) $y_{O_2}=0.3$，$y_{N_2}=0.7$ 的混合气体。

39. 甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、丙烷(C_3H_8)三种物质组成的混合气体(A),已知各组分的摩尔分数分别为0.3、0.3、0.4。计算5.5mol A在524.6K时,由0.101325MPa压缩至5.786 MPa时:

(1) 两个状态下各组分的逸度因子和逸度,混合气体的逸度因子和逸度。

(2) 过程的ΔU、ΔH及ΔS。

40. 已知n-C_4H_{10}与1-C_4H_8的混合气体(A)中n-C_4H_{10}与1-C_4H_8的摩尔分数分别为0.25和0.75,计算10 mol气体A在300K时,由1.325 MPa压缩至5.898 MPa时,过程的ΔH、ΔA及ΔG。

41. 甲烷(CH_4)和1,3-丁二烯(1,3-C_4H_6)的混合气体(A)中CH_4和1,3-C_4H_6的摩尔分数分别为0.45、0.55,计算2mol A由300.8K、2.533MPa压缩至649.8K及15.67MPa时,过程的ΔU、ΔH、ΔA、ΔG和两个状态的逸度及各组分的逸度。

42. 1,3-C_4H_6和n-C_3H_8的混合气体A中,1,3-C_4H_6和n-C_3H_8的摩尔分数都是0.5,计算17.85mol A,由399.82K、2.533MPa压缩至599.82K及14.67MPa时过程的ΔH、ΔA、ΔG和两个状态的逸度因子。

43. 已知C_2~C_9链烷烃的T_b、T_c、p_c、ω的实验值,试用以下拓扑方法关联这些物理性质,将关联计算值与实验值进行比较,并对两种不同的方法进行比较。

(1) 分子连接性指数法;

(2) Wiener指数法。

44. 已知C_2~C_9链烷烃在298.15K时的$\Delta_f H_m^{\ominus}$、$\Delta_f G_m^{\ominus}$、$S_m^{\ominus}$以及正常沸点下的摩尔蒸发焓的实验值,用以下拓扑方法关联这些热力学性质,并将关联计算值与实验值进行比较,并对两种不同方法进行比较。

(1) 分子连接性指数法;

(2) Wiener指数法。

45. 用逐步多元线性回归分析法对C_2~C_9链烷烃的正常沸点进行拓扑关联:

(1) 分子连接性指数法;

(2) Wiener指数法。

46. 用基团加和法计算链烷烃在298.15K时的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵以及300K、400K、500K、600K、800K、1 000K、1 500K时的标准摩尔定压热容。

(1) Joback法;

(2) Benson法。

47. 实验测定了C_9H_{12}(g)在不同温度时的标准摩尔定压热容数据如下:

T/K	200	300	400	500	600	700	800	900
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	57.73	106.50	150.46	189.69	224.27	254.27	279.79	300.91
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600	1 700
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	317.67	330.22	338.52	342.79	343.02	339.32	331.76	320.40

试关联它的热容方程式。计算它在 280、380、480、580、680、780、880、980、1 080、1 180K时的标准摩尔定压热容。

48. 已知 $C_2H_5OH(g)$在不同温度时的标准摩尔定压热容数据如下：

T/K	100	200	300	400	500	600	700	800
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	29.60	48.49	65.73	81.35	95.25	107.59	118.24	127.30
T/K	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	134.74	140.59	144.85	147.49	148.56	148.07	146.02	142.42
T/K	1 700	1 800	1 900	2 000				
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	137.26	130.56	122.34	112.61				

试关联它的热容方程式。计算它在 1 050、1 150、1 250、1 350、1 450、1 550、1 650、1 750、1 850、1 950K 时的标准摩尔定压热容。

49. 实验测得 $H_2O(g)$在不同温度时的标准摩尔定压热容数据，试关联它的热容方程式。

T/K	100	200	300	400	500	600	700	800
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	32.64	33.12	33.77	34.57	35.49	36.52	37.63	38.81
T/K	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	40.02	41.24	42.47	43.67	44.83	45.92	46.92	47.81
T/K	1 700	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200		
$C_{p,m}^{\ominus}/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	48.57	49.17	49.60	49.84	49.85	49.63		

50. 实验测定得到 298.15K 时不同摩尔分数的 HNO_3(A)-H_2O(B)溶液体积如下：

No.	x_A	$V_{mix}\times10^6/m^3\cdot mol^{-1}$
1	0.0000	18.0253
2	0.0307	18.4227
3	0.0667	18.8829
4	0.1091	19.4837
5	0.1601	20.3013
6	0.2223	21.4756
7	0.3001	23.1718
8	0.4001	25.6145
9	0.5335	29.1013
10	0.7201	34.2049
11	1.0000	41.9015

试计算不同浓度时，组分A、B的偏摩尔体积。

51. 实验测得298.15K时C_2H_5OH(A)-H_2O(B)在不同质量分数时的密度数据，由此算得以下数据：

No.	$w_A\times100$	$\rho\times10^{-3}/kg\cdot m^{-3}$	x_A	$V_{mix}\times10^6/m^3\cdot mol^{-1}$
1	20.00	0.9664	0.0891	21.22
2	25.00	0.9590	0.1153	22.16
3	30.00	0.9507	0.1435	23.18
4	35.00	0.9415	0.1739	24.32
5	40.00	0.9315	0.2068	25.57
5	45.00	0.9209	0.2424	26.95
7	50.00	0.9099	0.2811	28.47
8	55.00	0.8985	0.3234	30.15
9	60.00	0.8870	0.3697	32.01
10	65.00	0.8753	0.4207	34.07
11	70.00	0.8634	0.4771	36.37

(1) 计算不同浓度时，组分A、B的偏摩尔体积；

(2) 计算$x_A=0.2000,0.4000$时，各组分的偏摩尔体积。

52. 实验测得298.15K时，苯乙酮(A)-四氯化碳(B)在不同浓度时超额焓的值如下：

x_A	0.0500	0.1000	0.1500	0.2000	0.2500	0.3000	0.3500
H^E/kJ·mol^{-1}	0.1333	0.2203	0.2760	0.3086	0.3266	0.3315	0.3288
x_A	0.4000	0.4000	0.4500	0.5000	0.5500	0.6000	0.6500
H^E/kJ·mol^{-1}	0.3189	0.3188	0.3029	0.2835	0.2605	0.2349	0.2028
x_A	0.7000	0.7500	0.8000	0.8500	0.9000	0.9500	
H^E/kJ·mol^{-1}	0.1800	0.1518	0.1223	0.0926	0.0619	0.0310	

试计算不同浓度时,组分 A、B 的偏摩尔超额焓。

53. 实验测得苯乙酮(A)-正己烷(B)在 298.15K、不同浓度时超额焓的数据如下:

x_A	0.0500	0.1000	0.1500	0.2000	0.2500	0.3000	0.3500
H^E/kJ·mol^{-1}	0.4095	0.7176	0.9491	1.1244	1.2512	1.3431	1.4035
x_A	0.4000	0.4500	0.4500	0.5000	0.5500	0.6000	0.6500
H^E/kJ·mol^{-1}	1.4392	1.4459	1.4456	1.4348	1.4053	1.3508	1.2735
x_A	0.7000	0.7500	0.8000	0.8500	0.9000	0.9500	
H^E/kJ·mol^{-1}	1.1685	1.0394	0.8806	0.6958	0.4853	0.2512	

试计算各组分在不同浓度时的偏摩尔超额焓。

54. 在 308.15K 时,实验测得不同浓度的对二甲苯(A)-苯(B)系统的超额吉氏函数数据如下:

x_A	0.1148	0.1587	0.1664	0.2329	0.2931	0.3011	0.3755	0.4441
G^E/kJ·mol^{-1}	0.0178	0.0228	0.0236	0.0295	0.0322	0.0337	0.0365	0.0376
x_A	0.5132	0.5856	0.6558	0.7252	0.7945	0.8603	0.9336	
G^E/kJ·mol^{-1}	0.0373	0.0356	0.0327	0.0285	0.0231	0.0169	0.0086	

计算上述不同浓度时,(1) 溶液的混合吉氏函数;
(2) 各组分的偏摩尔超额吉氏函数;(3) 各组分的活度因子。

55. 现测得对二甲苯(A)-苯(B)系统在 298.15K 时,不同浓度溶液的超额吉氏函数数据如下:

x_A	0.0170	0.0619	0.1045	0.1497	0.2067	0.2108	0.2616	0.3016
G^E/kJ·mol^{-1}	0.0057	0.0124	0.0164	0.0225	0.0257	0.0275	0.0320	0.0347
x_A	0.3475	0.3598	0.3692	0.3911	0.4062	0.4548	0.4974	0.5514
G^E/kJ·mol^{-1}	0.0363	0.0371	0.0371	0.0379	0.0383	0.0393	0.0393	0.0388
x_A	0.6034	0.6539	0.6998	0.7628	0.8036	0.8475	0.8993	0.9415
G^E/kJ·mol^{-1}	0.0377	0.0353	0.0342	0.0306	0.0285	0.0247	0.0181	0.0137

计算上述不同浓度时，(1) 溶液的混合吉氏函数；(2) 各组分的偏摩尔超额吉氏函数；(3) 各组分的活度因子。

56. 对二甲苯(A)-苯(B)系统在不同温度、不同浓度时溶液的超额函数数据如下表：

No.	x_A	H^E/J·mol^{-1}	G^E/J·mol^{-1}	S^E/J·K^{-1}·mol^{-1}	$V^E\times10^3$/m^3·mol^{-1}
			288.15K		
1	0.1	72.85	19.4	0.185	0.0882
2	0.2	124.33	32.8	0.318	0.1498
3	0.3	156.95	41.3	0.401	0.1881
4	0.4	172.88	45.5	0.442	0.2063
5	0.5	173.99	45.9	0.445	0.2069
6	0.6	161.83	43.0	0.412	0.1918
7	0.7	137.61	36.8	0.350	0.1628
8	0.8	102.23	27.6	0.259	0.1208
9	0.9	56.27	15.3	0.142	0.0665
			298.15K		
1	0.1	69.60	17.6	0.174	0.0880
2	0.2	118.89	29.7	0.299	0.1496
3	0.3	150.23	37.4	0.378	0.1882
4	0.4	165.65	41.2	0.417	0.2067
5	0.5	166.89	41.6	0.420	0.2075
6	0.6	155.39	39.0	0.390	0.1926
7	0.7	132.27	33.4	0.332	0.1636
8	0.8	98.36	25.0	0.246	0.1215
9	0.9	54.20	13.9	0.135	0.0669
			308.15K		
1	0.1	66.74	15.9	0.164	0.0879
2	0.2	114.16	26.8	0.284	0.1493
3	0.3	144.40	33.7	0.359	0.1877
4	0.4	159.36	37.1	0.397	0.2059
5	0.5	160.67	37.5	0.400	0.2067
6	0.6	149.66	35.1	0.372	0.1918
7	0.7	127.42	30.2	0.316	0.1630
8	0.8	94.75	22.6	0.234	0.1211
9	0.9	52.18	12.6	0.128	0.0668

续表

No.	x_A	H^E/J·mol^{-1}	G^E/J·mol^{-1}	S^E/J·K^{-1}·mol^{-1}	$V^E\times10^3$/m^3·mol^{-1}
			318.15K		
1	0.1	63.49	14.2	0.155	0.0860
2	0.2	108.65	24.1	0.266	0.1463
3	0.3	137.54	30.2	0.337	0.1842
4	0.4	151.96	33.2	0.373	0.2024
5	0.5	153.42	33.6	0.377	0.2031
6	0.6	143.15	31.5	0.351	0.1884
7	0.7	122.13	27.1	0.299	0.1599
8	0.8	91.04	20.4	0.222	0.1185
9	0.9	50.28	11.3	0.123	0.0651

计算上述不同浓度时,(1) 溶液的混合体积、混合焓、混合熵和混合吉氏函数;(2) 各组分的偏摩尔超额函数。

第 2 章　相平衡计算

2.1　单组分系统的相平衡

2.1.1　克拉佩龙-克劳修斯方程

单元系二相平衡时,温度压力之间的关系服从克拉佩龙-克劳修斯方程:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{相变}V_{\mathrm{m}}} \tag{2.1}$$

它不仅定量表达了两相平衡时温度和压力的依赖关系,而且提供了两相之间的联系,即定量联系了相变焓和各相 pVT 的关系。

由式(2.1)可以得出相变焓及相变熵的计算公式为:

$$\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}=T\Delta_{相变}V_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{2.2}$$

$$\Delta_{相变}S_{\mathrm{m}}=\Delta_{相变}V_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{2.3}$$

当式(2.1)用于气-液,气-固之间的相变化时,对于蒸发或升华过程,由于涉及气相,还可进一步简化。在一般情况下,$V(\mathrm{s})$、$V(\mathrm{l})$ 与 $V(\mathrm{g})$ 相比较是一个很小的数值,以 $V(\mathrm{g})$ 代替 $\Delta_{\mathrm{vap}}V$ 或 $\Delta_{\mathrm{sub}}V$ 不致引起很大误差。再设蒸气服从理想气体状态方程,则 $V_{\mathrm{m}}(g)=RT/p^*$,p^* 是蒸气压。这样,式(2.1)变为:

$$\frac{\mathrm{d}p^*}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}}{TV_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})}=\frac{p^*\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}}{RT^2} \tag{2.4}$$

相应有:

$$\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln\{p^*\}}{\mathrm{d}T} \tag{2.5}$$

$$\Delta_{相变}S_{\mathrm{m}}=RT\frac{\mathrm{d}\ln\{p^*\}}{\mathrm{d}T} \tag{2.6}$$

在温度变化不大时,设 $\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}$ 不随温度而变,式(2.4)积分得:

$$\ln\{p^*\}=A-\frac{\Delta_{相变}H_{\mathrm{m}}}{RT} \tag{2.7}$$

显然,式(2.1)~(2.3)是严格的热力学方程式,需要相变体积 $\Delta_{相变}V_m$ 的数值;而式(2.4)~(2.7)是近似式,仅对低压及温度远低于临界温度时的蒸发或升华过程,才近似正确。

如果有了蒸气压与温度的关系式,按不同的已知条件(是否有相变体积 $\Delta_{相变}V_m$的数值),可分别用上面二组方程式来计算 T,p^*或 $\Delta_{相变}H_m$ 及 $\Delta_{相变}S_m$。

2.1.2 蒸气压方程

纯物质的蒸气压是很有用的物性数据。因此,人们在测定大量纯物质蒸气压数据的同时,提出了许多经验的蒸气压方程,用以关联温度-蒸气压实验数据。

1. 二参数蒸气压方程

基于 $\ln\{p\}-1/T$ 图线近似为直线,最简单的蒸气压方程形式为:

$$\ln\{p^*\}=A-\frac{B}{T} \tag{2.8}$$

式中,p^*——蒸气压,Pa; T——温度,K; A,B——方程的两个参数。

式(2.8)是一个两参数的蒸气压方程,$\ln\{p^*\}$与 $1/T$ 成线性关系。通过温度-蒸气压的实验数据以 $\ln\{p^*\}$对 $1/T$ 进行线性回归求得截距与斜率,可以得到二参数蒸气压方程的参数:A = 截距,B = - 斜率。

2. 三参数蒸气压方程——安托因方程

工程上常用的蒸气压方程为安托因方程:

$$\ln\{p^*\}=A-\frac{B}{C+T} \tag{2.9}$$

式中,A、B、C 是三个随物质而异的经验常数,称为安托因常数,许多物质的安托因常数可从有关的手册中查得。

由实验数据拟合式(2.9),求取参数 A、B、C,可采用一维最优化方法。由式(2.9)可见,当固定 C 时,$\ln\{p^*\}$与 $1/(C+T)$是线性关系,利用线性回归方法就能求得参数 A、B。为了确定参数 C,根据最小二乘法原理,可建立以下目标函数:

$$\begin{aligned} f(C) &= \sum_{i=1}^{N}(\ln p_{e,i}/p_{c,i})^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N}\left[\ln\{p_{e,i}\}-\left(A-\frac{B}{C+T_i}\right)\right]^2 \end{aligned} \tag{2.10}$$

式中 N 是实验数据组数；T_i、$p_{e,i}$、$p_{c,i}$是第 i 组的温度、蒸气压的实验值和用安托因方程计算的值。

从上述分析可以看出，当实验值已知时，目标函数 $f(C)$ 仅是参数 C 的函数。显然，由温度-蒸气压实验数据拟合安托因方程时，式(2.10)中参数 C 的估计值应使目标函数 $f(C)$取极小值，这实际上是一元函数求极值的问题。求一元函数的极值，现采用抛物线插值法。具体做法是：利用目标函数在三点的函数值构成一个二次多项式，用它的极小点作为函数极小点的近似表达式，重复使用此法，直到目标函数值满足一定的精度为止。

首先，将目标函数式(2.10)编制成函数 FPvap，框图见图 2-1。抛物线插值法求极值已编制成过程 Parabola，该过程在数值计算方法 Maths 单元中，方法介绍详见附录 6。从过程 Parabola 的功能参数表可知，它有一个函数参数 Fx:TFx，是用来计算目标函数的。根据本节所讨论的情况即为目标函数 FPvap。

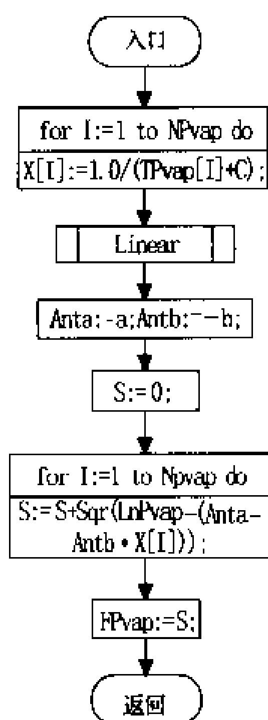


图 2-1　函数 FPvap 的框图

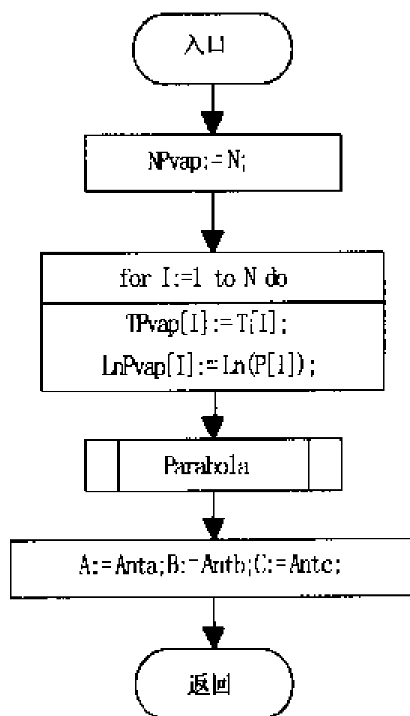


图 2-2　过程 Antoine 的框图

由实验数据拟合安托因方程时，把原来的三参数最优化问题转化为一元函数求极值的问题。可通过调用过程 Parabola 求目标函数 FPvap 的极值，求得参数 C 的估计值。而在目标函数计算的过程中，使用一元线性回归方法求得其余两个参数 A、B。根据上述原理，编制了过程 Antoine，用于安托因方程的参数估计，过程框图见图 2-2。

函数 FPvap 的功能参数表如下：

函 数 名　FPvap
函数类型　Real
功　　能　计算目标函数 $f(C)$。
入口参数　C:Real,安托因常数 C 的估计值。
单元变量　NPvap:Byte。
　　　　　Anta,Antb:Real。
　　　　　TPvap,LnPvap:ArrayN。
调用过程　Linear。
过程 Antoine 的功能参数表如下:
过 程 名　Antoine
功　　能　安托因方程参数的估计。
入口参数　N:Byte,数据组数。
　　　　　T:ArrayN,温度,K。
　　　　　P:ArrayN,压力,Pa。
　　　　　H0:Real,寻查步长的初值。
　　　　　Eps:Real,迭代精度,一般取 10^{-4}。
出口参数　a,b,c:Real,安托因常数的估计值。
单元变量　NPvap:Byte。
　　　　　Anta,Antb,Antc:Real。
　　　　　TPvap,LnPvap:ArrayN。
调用过程　Parabola。
调用函数　FPvap。

由实验数据拟合二、三参数蒸气压方程的主程序框图见图 2-3。由图可见输入数据有:实验数据的组数 N,N 组温度和蒸气压的实验值 Ti[I]、Pvape[I];选择模型控制参数 Mo,取值为 2、3,分别对应于二参数、三参数的蒸气压方程。当 Mo=2时,对数据进行变换,接着调用一元线性回归过程 Linear,即可得到蒸气压方程的参数 A、B。当 Mo=3 时,输入寻查步长的初值 H0、迭代控制精度 Eps,一般情况下 H0 取 10,Eps 取 $10^{-4} \sim 10^{-5}$,接着调用过程 Antoine,即可得到蒸气压方程的参数 A、B、C。然后打印参数 A、B、C 及线性相关系数 Rxy,输入控制参数 OYN='N',程序转至结束。

3. 蒸气压与沸点的计算

(1) 已知温度求蒸气压

当蒸气压方程参数已知时,可按二参数方程式(2.8)或三参数方程式(2.9)直

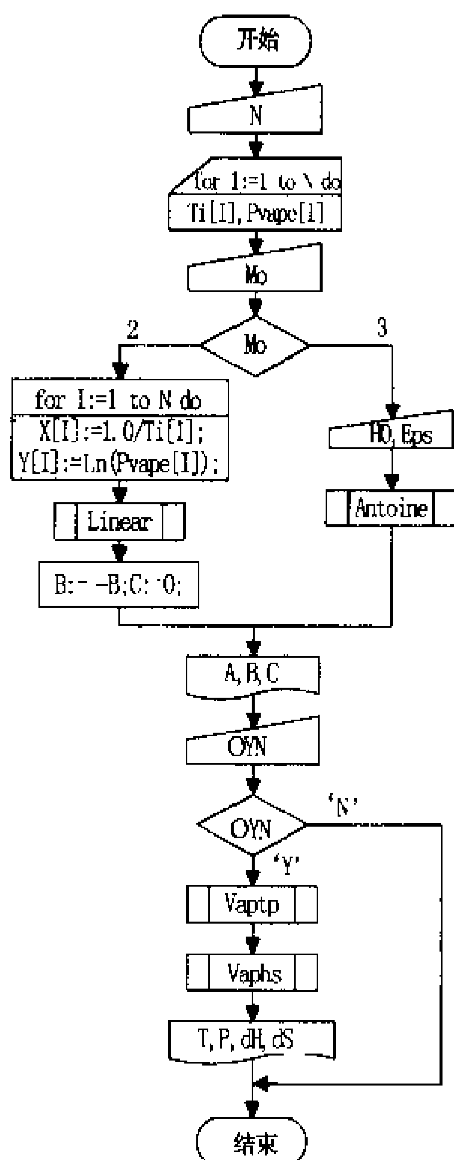


图 2-3 蒸气压方程参数估计(1)的主程序框图

接计算蒸气压。

(2) 已知外压求沸点

对二参数方程：

$$T=\frac{B}{A-\ln\{p^*\}} \tag{2.11}$$

对三参数方程：

$$T=\frac{B}{A-\ln\{p^*\}}-C \tag{2.12}$$

由以上原理，编制了蒸气压与沸点相互计算的过程 Vaptp。过程中以三参数方程为通式，二参数时 C=0。过程框图见图 2-4。在过程中通过输入控制参数 Ctp 的值来选择是计算蒸气压还是计算沸点。当计算蒸气压时，Ctp 取'P'，需要输入温度，计算指定温度时的蒸气压；当计算沸点时，Ctp 取'T'，需要输入压力，计算给定压力下的沸点。

过程 Vaptp 的功能参数表如下：

过 程 名	Vaptp
功　　能	蒸气压和沸点的相互计算。
入口参数	a, b, c: Real, 蒸气压方程参数。 T: 温度, K(计算压力时需输入温度)。 P: 压力, Pa(计算温度时需输入压力)。
出口参数	P 或 T, 温度或压力。

4. 相变焓与相变熵的计算

利用克拉佩龙-克劳修斯方程，可由较容易测定的蒸气压随温度变化的数据，计算得到较难测定的相变焓。

将二参数及三参数的蒸气压方程分别代入式(2.2)、(2.5)，可得计算相变焓 $\Delta_{相变}H_m$ 的公式如表 2-1 所示。

表 2-1 $\Delta_{相变}H_m$ 的计算公式

蒸气压方程	式(2.2)	式(2.5)
二参数蒸气压方程	$p\Delta V_m B/T$	RB
安托因方程	$Tp\Delta V_m \frac{B}{(C+T)^2}$	$RT^2 \frac{B}{(C+T)^2}$

然后由下式计算相变熵：

$$\Delta_{相变}S_m = \Delta_{相变}H_m/T \tag{2.13}$$

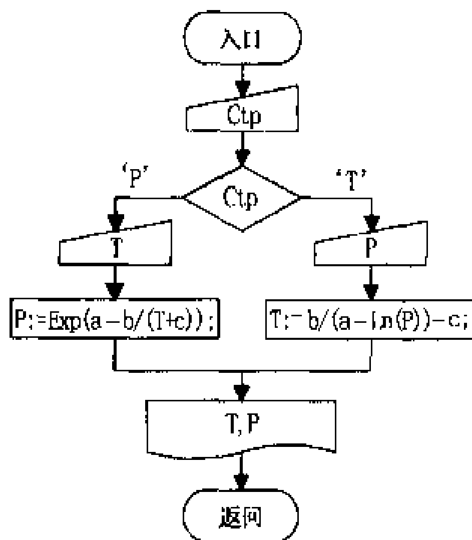


图 2-4 过程 Vaptp 的框图

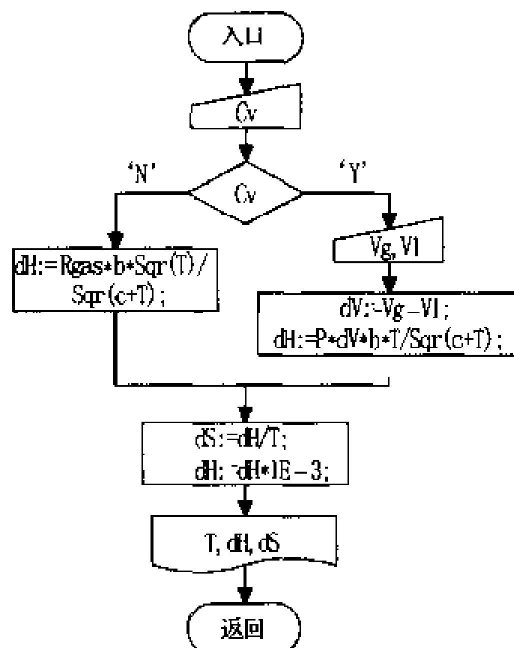


图 2-5 过程 Vaphs 的框图

使用蒸气压方程计算相变焓 $\Delta_{相变}H_m$ 及相变熵 $\Delta_{相变}S_m$ 已编制为过程 Vaphs。过程框图见图 2-5。在过程中需要输入控制参数 Cv，当 Cv 取'Y'时，要输入气、液两相的饱和体积 Vg、Vl，这时程序使用式(2.2)计算相变焓 $\Delta_{相变}H_m$；当 Cv 取'N'时，程序使用式(2.5)计算相变焓 $\Delta_{相变}H_m$。再由式(2.13)计算相变熵 $\Delta_{相变}S_m$。由 Vaphs 的入口参数可知，调用该过程需要已知温度、压力及蒸气压方程参数 B、C。因而由蒸气压方程计算相变焓、相变熵需要先调用过程 Vaptp，再调用过程 Vaphs。

过程 Vaphs 的功能参数表如下：

过 程 名　　Vaphs

功　　能　　计算相变焓、相变熵。

入口参数　　b,c:Real,蒸气压方程参数。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

出口参数　　dH:Real,摩尔相变焓,$kJ\cdot mol^{-1}$。

dS:Real,摩尔相变熵,$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

全程常量　　Rgas。

在估计蒸气压方程参数的主程序框图图 2-3 中,当由实验数据拟合得到蒸气压方程参数后,如还要继续计算,需输入控制参数 OYN='Y',程序将依次调用 Vaptp、Vaphs,继续进行蒸气压与沸点、相变焓与相变熵的计算。

5. 其他蒸气压方程

蒸气压方程还有很多,这里再介绍两种常用的蒸气压方程。第一种形式为:

$$\ln p_r^* = (1-x)^{-1}(ax + bx^{1.5} + cx^3 + dx^6) \tag{2.14}$$

式中,$p_r^* = p^*/p_c$,$x = 1 - T_r$。式(2.14)二边都乘以$(1-x)/x$得:

$$T_r \ln(p_r^*)/x = a + bx^{0.5} + cx^2 + dx^5 \tag{2.15}$$

针对式(2.15)的特点,引入以下变量:

$$y = T_r \ln p_r^*/x; x_0 = 1; x_1 = \sqrt{x}; x_2 = x^2; x_3 = x^5 \tag{2.16}$$

式(2.15)可表示为:

$$y = a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \tag{2.17}$$

通过式(2.16)进行变量变换后,可采用多元线性回归方法拟合实验数据,求取多项式(2.17)的系数,进而得到蒸气压方程式(2.14)的系数值。多元线性回归方法过程 MLinear 在数值计算方法 Maths 单元中,方法介绍及其功能参数表见附录 6。

第二种常见形式为

$$\ln\{p^*\} = a + \frac{b}{T} + c\ln\{T\} + d\frac{p^*}{T^2} \tag{2.18}$$

通常称为哈拉希尔(Harlacher)蒸气压方程。针对式(2.18)的特点,引入以下变量:

$$y = \ln\{p^*\}; x_0 = 1; x_1 = 1/T; x_2 = \ln\{T\}; x_3 = p^*/T^2 \tag{2.19}$$

同样，通过式(2.19)进行变量变换后，式(2.18)也可表示为多项式(2.17)的形式。因此，也可采用多元线性回归方法拟合实验数据，求取多项式(2.17)的系数，进而得到蒸气压方程式(2.18)的系数值。

上述蒸气压方程参数估计的主程序框图见图 2-6。由图可见输入的数据有：实验数据的组数 N，N 组温度和蒸气压的实验值 Ti[I]、Pvape[I]；输入模型控制参数 Mo，取值为 1、2，选择关联的模型，对应于上述两种形式的蒸气压方程；当 Mo = 1 时，还需输入物质特性参数 Tc，Pc。数据输入结束后，进行相应的数据变换，然后调用过程 MLinear，即可得到蒸气压方程的参数。打印蒸气压方程参数后，程序结束。

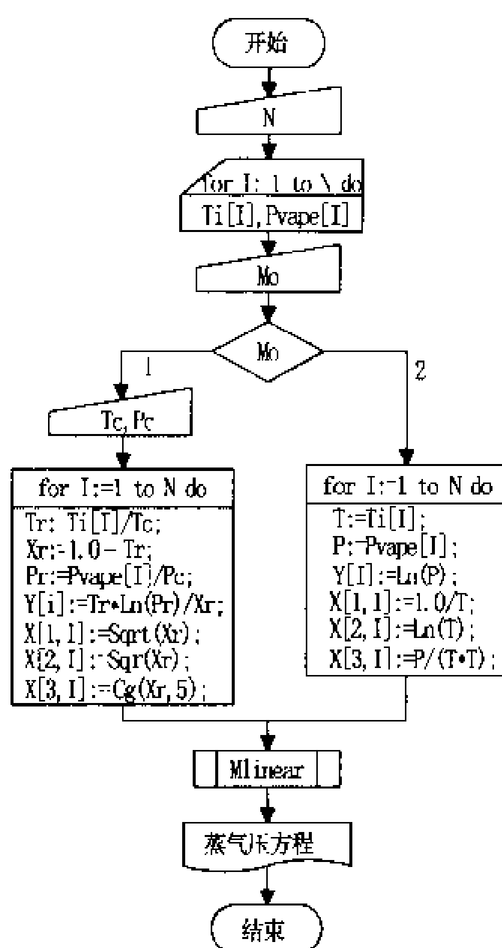


图 2-6 蒸气压方程的参数估计(2)主程序框图

已知蒸气压方程参数后，就可以计算指定温度的蒸气压。需要指出，当使用哈拉希尔蒸气压方程时，由于方程式两边都出现压力，不能直接计算得到蒸气压，而需采用简单迭代法来求得蒸气压。

2.1.3 应用状态方程计算蒸气压

应用状态方程可定量地描述流体的蒸气压。在指定温度下(低于临界温度)，求出气液两相共存的平衡压力及两相的摩尔体积。

由单组分系统的气液两相平衡条件：

$$T^{\mathrm{L}} = T^{\mathrm{V}} \tag{2.20}$$

$$p^{\mathrm{L}} = p^{\mathrm{V}} = p^{*} \tag{2.21}$$

$$\mu^{\mathrm{L}} = \mu^{\mathrm{V}} \tag{2.22}$$

式中上标 L、V 分别指液相和气相。

对于纯物质，化学势等于摩尔吉氏函数，式(2.22)可写为：

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{L}} = G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{V}} \tag{2.23}$$

当使用一个能同时描述气液两相的状态方程时，就能在给定温度下找到能满足式(2.23)条件时的压力，即蒸气压。下面以立方型方程为例，介绍两种计算蒸气压的方法。

1. 振荡法计算蒸气压

根据摩尔吉氏函数与逸度的关系，气液平衡条件可表示为：

$$f^{L}=f^{V} \tag{2.24}$$

或

$$\phi^{L}=\phi^{V} \tag{2.25}$$

在1.3.1中介绍了给定温度和压力下纯物质逸度和逸度因子的计算方法。因此，在给定温度时，由条件式(2.25)，必须假定一个能满足该式的压力。然后由给定的温度和压力，用立方型方程分别计算液相和气相的逸度因子，若能满足式(2.25)，则假定的压力即为所求的蒸气压。根据这个原理可以使用一种搜索方法，通常是试差法，对一个状态方程，找到给定温度的蒸气压。

具体做法是：首先假定一个压力及搜索压力步长的初值。从初压开始，每增加一个压力的步长就重复计算气液两相的逸度因子，一直到两相的逸度因子差值的符号发生变化为止。然后再进行反方向搜索，并将压力搜索的步长减小为原来的1/10，重复以上计算，直到两相逸度因子差值的符号再次发生变化。这样不断改变方向，减小步长，直到两相逸度因子差值的绝对值满足指定的迭代精度为止。这时的压力已经满足了等式(2.25)，就是要求的指定温度的蒸气压。由 T、p 计算 ϕ 值时，必须先计算 V_m，因此在计算蒸气压的同时还可得到对应的气相和液相的饱和体积。这种计算蒸气压的方法，叫振荡法。由以上原理，编制了过程 Vamd。过程框图见图2-7。

过程 Vamd 的功能参数表如下：

过 程 名	Vamd
功　　能	用振荡法求解立方型方程在指定温度时的蒸气压和饱和体积。
入口参数	T:Real，温度，K。
	P:Real，蒸气压的初值，Pa。
	dP:Real，压力的步长，Pa。
	Eps:Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。
出口参数	P:Real，蒸气压，Pa。
	Vi:Array01，气、液相饱和摩尔体积，$m^3 \cdot mol^{-1}$。
全程常量	Rgas。
全程变量	SEqua:SEType，状态方程的类型。

调用过程　　VDW 或 RK, Root, DepVDW 或 DepRK。

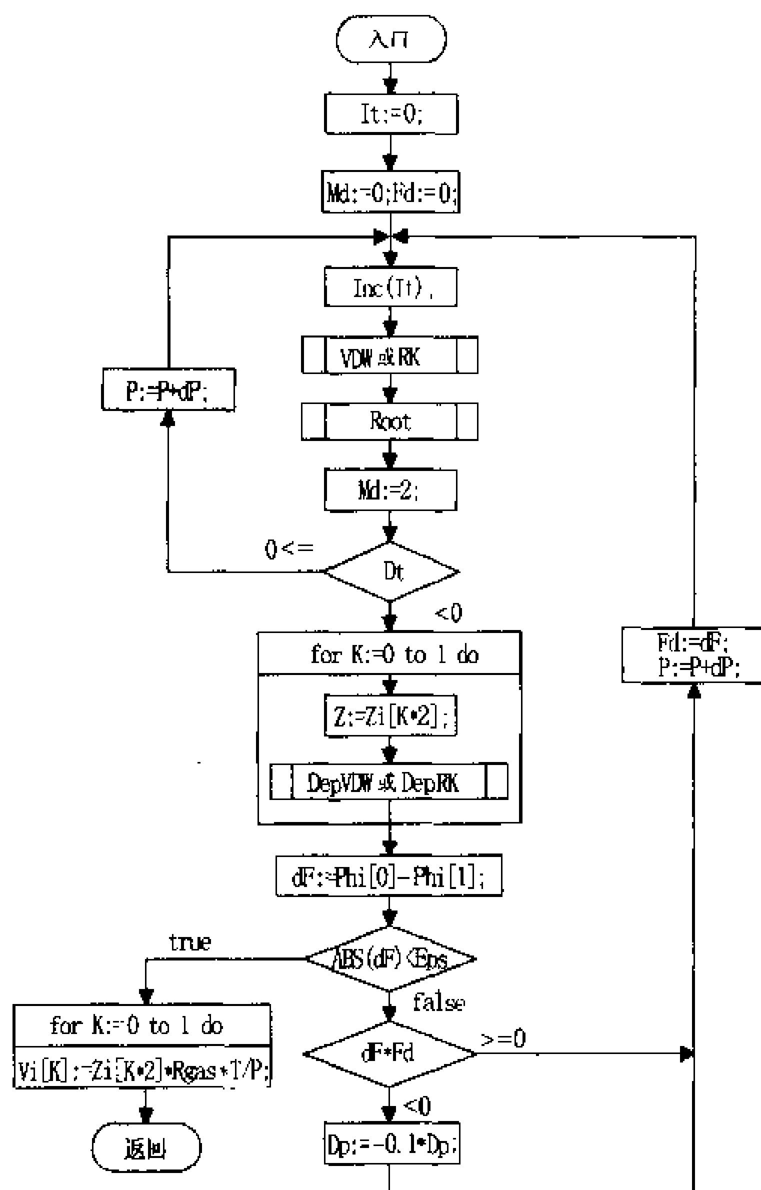


图 2-7　过程 Vamd 的框图

第一章设置了枚举类型 SEType,集合中的元素表示不同类型的状态方程。本章设置单元全程变量 SEqua:SEType,将它作为控制参数,用于选择不同的状态方程。

2. 迭代法计算蒸气压

根据吉氏函数的定义,$G_m=A_m+pV_m$,两相平衡时有 $G_m^L=G_m^V$,因此可写为:

$$A_m^L+p^*V_m^L=A_m^V+p^*V_m^V \tag{2.26}$$

由上式可得:

$$p^* = \frac{A_m^V - A_m^L}{V_m^L - V_m^V} \tag{2.27}$$

式中 A_m、V_m 都是 T、p 的函数，因此，式(2.27)可作为一个迭代式来使用，用简单迭代法即可求得蒸气压。

首先在给定温度时，假定一个搜索压力步长的初值，再利用 T、p^* 来计算气、液两相的 A_m、V_m，由式(2.27)可计算得到一个新的蒸气压值，判断前后两次蒸气压差值的绝对值是否小于指定的误差精度。如已经小于指定的误差精度，则该压力即为所求的蒸气压值。反之，重复上述计算，直到前后两次蒸气压差值的绝对值满足指定的误差精度为止。这种计算蒸气压的方法，叫迭代法。根据以上原理，编制了 Itmd 过程。过程框图见图 2-8。

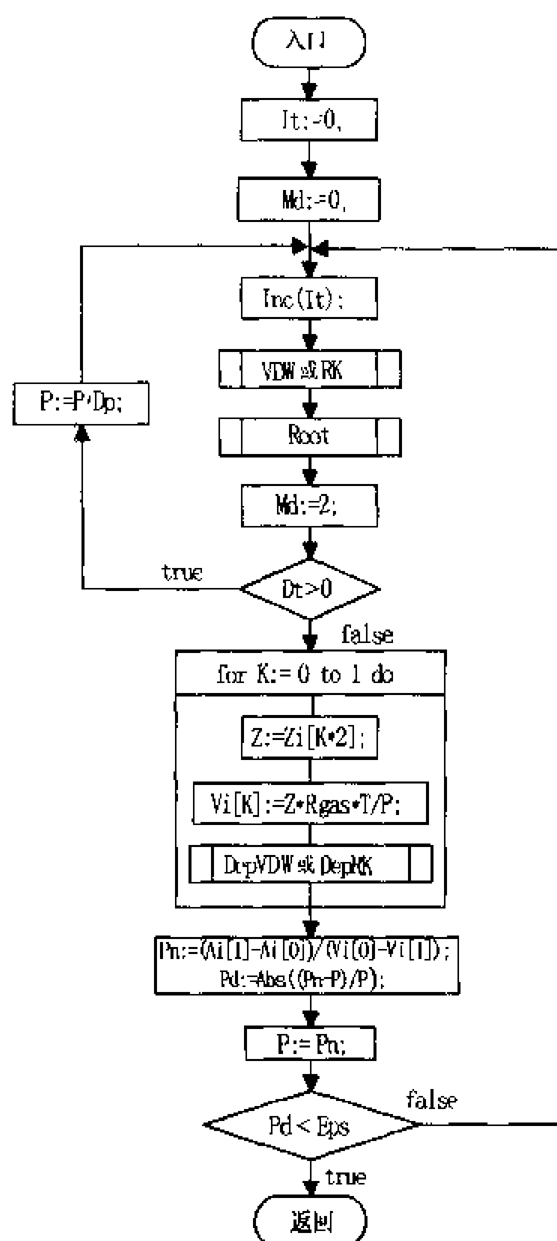


图 2-8　过程 Itmd 的框图

过程 Itmd 的功能参数表如下：

过 程 名	Itmd
功　　能	用迭代法求解立方型方程在指定温度时的蒸气压和饱和体积。
入口参数	T: Real，温度，K。
	P: Real，蒸气压的初值，Pa。
	dP: Real，压力的步长，Pa。
	Eps: Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。
出口参数	P: Real，蒸气压，Pa。
	Vi: Array01，气、液相饱和摩尔体积，$m^3 \cdot mol^{-1}$。
全程常量	Rgas。
全程变量	SEqua: SEType，状态方程的类型。
调用过程	VDW 或 RK，Root，DepVDW 或 DepRK。

3.利用 LK 方程计算蒸气压

在 1.2.2 普遍化状态方程中,已经介绍了 LK 方程所对应的参考流体的对比蒸气压方程,对于简单流体与基准流体分别是:

$$\ln p_r^{*(0)}=5.92714-6.09648/T_r-1.28862\ln T_r+0.169347T_r^6 \quad (2.28)$$

$$\ln p_r^{*(1)}=15.2518-15.6875/T_r-13.4721\ln T_r+0.43577T_r^6 \quad (2.29)$$

实际流体的对比蒸气压可按下式计算

$$\ln p_r^*=\ln p_r^{*(0)}(T_r)+\omega\ln p_r^{*(1)}(T_r) \quad (2.30)$$

根据以上公式编制了由 LK 方程计算蒸气压的函数 Vap_LK。

函数 Vap_LK 的功能参数表如下:

函 数 名	Vap_LK
函数类型	Real
功　　能	用 LK 方程计算指定温度时的蒸气压。
入口参数	T:Real,温度,K。
全程常量	LK_W。 LK_Ps0,LK_Ps1:Array03。
全程变量	W,Tc,Pc:Real(入)。
调用过程	Cg。

已知温度,利用状态方程计算蒸气压的主程序框图见图 2-9。由图可见输入的数据有:物质特性参数 Tc,Pc,W;输入 Mo,选择状态方程模型,对范德华、RK、LK 方程分别为'V','R','L';温度 T。对于立方型方程,需要输入蒸气压的初值 P 及压力步长值 dP,迭代收敛的控制精度 Eps,一般取 $10^{-4}\sim10^{-5}$;输入计算方法控制参数 Mc,对振荡法、迭代法分别为'V'、'I';然后分别调用对应的过程 Vamd、Itmd。对 LK 方程,直接调用函数 Vap_LK,即可计算得到指

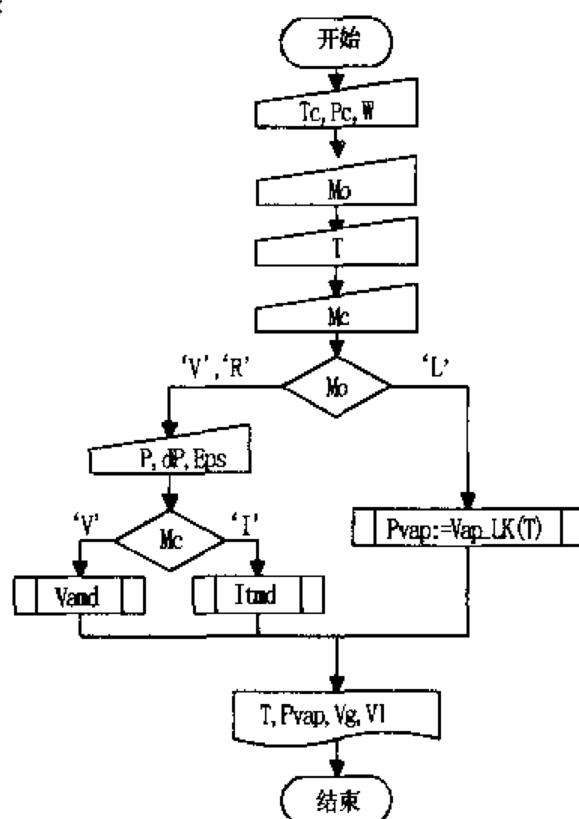


图 2-9 应用状态方程计算蒸气压的主程序框图

定温度下的蒸气压。对于立方型方程还可同时求得气液两相饱和摩尔体积。最后打印蒸气压后，程序结束。

2.2　多组分系统的相平衡

2.2.1　相平衡热力学

相平衡问题可概括为：研究一个多相系统达到相平衡时，温度、压力和各相组成间的关系。设一个 M 组分系统的温度为 T，压力为 p，内有 α 和 β 两个相，各组分在两相中的组成分别为 $x_1^{(\alpha)}$、$x_2^{(\alpha)}$、…、$x_{M-1}^{(\alpha)}$ 和 $x_1^{(\beta)}$、$x_2^{(\beta)}$、…、$x_{M-1}^{(\beta)}$，其中上标表示相，下标表示组分。相平衡研究就是要找出 T、p、$x_i^{(\alpha)}$、$x_i^{(\beta)}$之间的关系，即

$$f(T,p,x_1^{(\alpha)},\cdots,x_{M-1}^{(\alpha)},x_1^{(\beta)},\cdots,x_{M-1}^{(\beta)})=0 \tag{2.31}$$

它通常是一个 $M-1$ 维的方程组。

相平衡研究中，热力学的贡献在于提供了普遍性的相平衡条件，它告诉我们，任一组分 i 在各相中的化学势彼此相等，

$$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{(\beta)} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.32}$$

实际应用时，则必须结合物质的特性，主要是逸度和活度。用它们来表达化学势，就可以从理论上得到温度、压力和各相组成间的相互关系。当使用逸度时，还可得到一个更具体的相平衡条件，

$$f_i^{(\alpha)}=f_i^{(\beta)} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.33}$$

此式表明，任一组分 i 在各相中的逸度彼此相等。

相平衡计算时，首先要确定独立变量。对一个组分数为 M 的系统，当 α 和 β 两相达到平衡时，按相律，

$$f=M-\pi+2-R=M-2+2-0=M$$

即有 M 个独立变量。α 相的组成$x_i^{(\alpha)}$ 共有$M-1$ 个，加上 T、p 中的任一个，系统中的物质特性就可完全确定。T、p 中的另一个，以及 β 相的组成$x_i^{(\beta)}$ 共M 个变量就不再是独立的，需要由相平衡计算求得。对于 M 个组分的系统，式(2.33)正好有 M 个方程，联立求解原则上可以解决。

将式(2.33)应用于气液平衡有：

$$f_i^{\mathrm{V}}=f_i^{\mathrm{L}} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.34}$$

f_i^{V}、f_i^{L} 分别表示组分i 在气相与液相中的逸度。由于表达化学势可以用逸度或活

度,相应地计算逸度也就有两种方法,即状态方程法和活度因子法,这两种方法对应着所采用的物质特性的不同模型来表征系统。第一章已介绍了状态方程法,应用状态方程可计算得到组分的逸度因子与逸度;本章将介绍活度因子法,应用活度因子关联式可计算得到组分的活度因子与液相逸度。具体应用于式(2.34)时有三种选择:①气液两相采用统一的状态方程,主要用于高压下的气液相平衡计算;②气相采用状态方程,液相采用活度因子关联式,主要用于低压下的气液相平衡计算,其气相逸度因子通常采用维里方程计算;③两相都采用活度因子关联式,主要用于液液相平衡的计算。

本章主要讨论上述的第二种方法,即气相采用逸度因子法,液相采用活度因子法。式(2.34)变为:

$$py_i\phi_i = f_i^* x_i\gamma_i \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.35}$$

式中 ϕ_i 是气相混合物中组分 i 的逸度因子;f_i^* 是纯 i 在系统温度、压力下的逸度,又称标准态逸度;γ_i 是溶液中组分 i 的活度因子。上式是气液平衡计算的基本公式,如已知物质特性,即逸度因子 ϕ_i,活度因子 γ_i,标准态逸度 f_i^*,就能进行系统的气液相平衡计算。

为了计算的方便,在工程计算中引入组分 i 在两相中分配的相平衡常数 K_i,其定义为:

$$K_i \xlongequal{\text{def}} \frac{y_i}{x_i} \tag{2.36}$$

结合式(2.35)与式(2.36),可得到

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^*\gamma_i}{p\phi_i} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.37}$$

相平衡常数 K_i,一方面是各个组分两相平衡关系的表述,另一方面也是物质特性的综合反映。利用相平衡常数 K_i,气液平衡关系可表示为

$$y_i = K_i x_i \tag{2.38}$$

计算相平衡常数,必定要使用上述物质特性的有关模型。结合物质特性,根据系统特性的差异,气液平衡计算的基本公式及相平衡常数 K_i 的计算式可以进一步简化。

对于理想溶液,有气相逸度因子 $\phi_i=1$,液相的标准态逸度 $f_i^* = p_i^*$,活度因子 $\gamma_i=1$,于是式(2.35) 简化为:

$$py_i = p_i^* x_i \tag{2.39}$$

式中纯组分的蒸气压 p_i^* 是温度的函数,可由蒸气压方程计算。相平衡常数式(2.37) 简化为:

$$K_i=\frac{p_i^*}{p} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.40}$$

对于低压下的非理想溶液,设气相为理想气体的混合物,液相的活度因子 γ_i 与压力无关。这种情况下,气相逸度因子 $\phi_i=1$,液相的标准态逸度 $f_i^*=p_i^*$,于是式(2.35)简化为:

$$py_i=p_i^*x_i\gamma_i \tag{2.41}$$

进行简化后,不致于对系统产生明显的偏差。式中液相的活度因子 γ_i 是温度与液相组成的函数,可由活度因子关联式计算。相平衡常数式(2.37) 简化为:

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{p_i^*\gamma_i}{p} \qquad i=1,2,\cdots,M \tag{2.42}$$

2.2.2 气液平衡计算的类型及其求解方程

气液平衡计算的基本式(2.35),是由 M 个方程组成的非线性方程组,求解工作量很大。实践中,对各类气液相平衡计算可根据已知条件、求解变量的特点,构筑相应的求解方程,它们大都是一元方程,从而使求解工作大为简化。进一步结合物质特性,根据系统特点便能设计出合适的数值计算方法,求解对应的一元方程,满足气液平衡计算准确、快捷的要求。

气液相平衡计算可分为三类:泡点计算、露点计算和闪蒸计算。

1. 泡点计算

泡点计算包括泡点压力和泡点温度计算。泡点压力计算,即已知液相组成 x_i 和温度 T,求平衡压力 p 和气相组成 y_i。泡点温度计算,指已知液相组成 x_i 和平衡压力 p,求平衡温度 T 和气相组成 y_i。

实际求解采用气相组成的归一方程,

$$\sum_i^M y_i = 1 \tag{2.43}$$

对泡点温度计算,使用相平衡常数 K_i,由上式得

$$f(T)=\sum_{i=1}^M K_ix_i-1 \tag{2.44}$$

式(2.44)称为泡点方程。也可使用下式

$$f(T)=\ln\left(\sum_{i=1}^{M}K_ix_i\right) \tag{2.45}$$

作为泡点方程。

泡点压力计算时,方程中的未知数为 p;泡点温度计算时,方程中的未知数为 T。求解一元泡点方程即可求得 p 或 T,进而可求得气相组成 y_i。泡点方程的求解,采用数值法求解一元方程。对于泡点温度计算,可采用牛顿迭代法求解;对于泡点压力计算,一般通过直接计算或采用简单迭代法。

2.露点计算

露点计算包括露点压力和露点温度计算。露点压力计算,即已知气相组成 y_i 和平衡温度 T,求平衡压力 p 和液相组成 x_i。露点温度计算,即已知气相组成 y_i 和平衡压力 p,求平衡温度 T 和液相组成 x_i。

实际求解采用液相组成的归一方程:

$$\sum_{i}^{M}x_i=1 \tag{2.46}$$

对露点温度计算,使用相平衡常数 K_i,由上式得

$$f(T)=\sum_{i=1}^{M}\frac{y_i}{K_i}-1 \tag{2.47}$$

称为露点方程。也可使用下式作为露点方程

$$f(T)=\ln\left(\sum_{i=1}^{M}\frac{y_i}{K_i}\right) \tag{2.48}$$

露点压力计算时,方程中的未知数为 p;露点温度计算时,方程中的未知数为 T。求解一元露点方程即可求得 p 或 T,进而可求得液相组成 x_i。露点方程的求解,采用数值法求解一元方程。对于露点温度计算,可采用牛顿迭代法求解;对于露点压力计算,一般通过直接计算或采用简单迭代法。

3.闪蒸计算

在气液平衡恒温相图中,当系统处于气液共存面内,即分裂为平衡的气液两相,称为闪蒸。应用相律,$f=2-2+2-0=2$,自由度为2,由于恒温,只有一个独立变量。例如确定了 p,由气相线与液相线即分别单值地确定 y 与 x。如要保持系统中始终存在气液两相,只有一个变量可在一定范围内独立变化。如同时独立

地使压力与系统组成改变，可能引起其中一相消失，系统不再发生闪蒸。因此，在闪蒸计算前，应先判断系统是否存在闪蒸。

等温闪蒸计算是求一定温度和压力下，混合物分相后气液两相的组成。等温闪蒸过程如图 2-10 所示，设进料的量为 F，进料组成为 z_i，料液进入分离罐在温度为 T、压力为 p 时，分离为平衡的气液两相，气相的量为 V，组成为 y_i，液相的量为 L，组成为 x_i。闪蒸计算，即已知 T、p、z_i 求 x_i、y_i、α。其中 α 为气化比，其定义为

$$\alpha \overset{\text{def}}{=} \frac{V}{F} \tag{2.49}$$

求得气化比后，已知进料的量 F 就能得到气液两相的量 V 和 L。

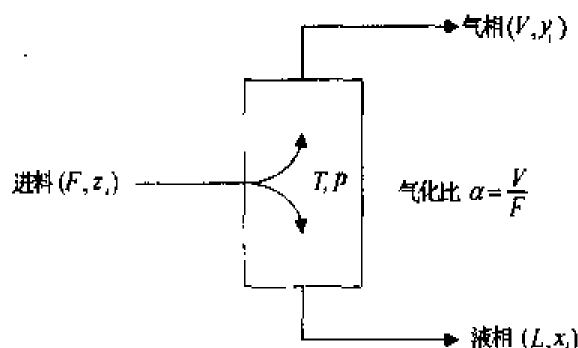


图 2-10 闪蒸示意图

闪蒸计算需要求解的是气液两相组成，而气液两相组成都应满足归一条件，实际求解采用下列闪蒸方程，

$$\sum_{i=1}^{M}(y_i - x_i) = 0 \tag{2.50}$$

从形式上看，上式是气液两相所有组成的函数，直接求解这些变量会有困难。实践中，通常将闪蒸方程变换为气化比 α 的一元函数，通过求解一元方程得到 α，在迭代过程中可计算得到 x_i 与 y_i。结合闪蒸过程示意图 2-10，具体推导如下：

由物料衡算知道

$$F = V + L \tag{2.51}$$

对组分 i 进行物料衡算可得

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \qquad i = 1,2,\dots,M \tag{2.52}$$

结合式(2.51)、(2.52)，并引入相平衡常数 K_i 可得

$$z_i = \frac{V}{F} K_i x_i + \left(1 - \frac{V}{F}\right) x_i \qquad i = 1, 2, \dots, M \tag{2.53}$$

引入 α 后，上式变为

$$z_i = [1 + \alpha(K_i - 1)] x_i \qquad i = 1, 2, \dots, M \tag{2.54}$$

由式(2.54)可得

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} \qquad i = 1, 2, \dots, M \tag{2.55}$$

由气液平衡关系(2.38)可得

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} \qquad i = 1, 2, \dots, M \tag{2.56}$$

将式(2.55)、(2.56)代入式(2.50)，闪蒸方程变为

$$f(\alpha) = \sum_{i=1}^{M} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} = 0 \tag{2.57}$$

方程的求解变量是气化比 α，采用牛顿-拉夫森(Newton-Raphson) 方法求解，迭代公式为

$$\alpha^{(r+1)} = \alpha^{(r)} - \frac{f}{\partial f / \partial \alpha} \tag{2.58}$$

式中 $\partial f / \partial \alpha$ 是相平衡常数恒定时 f 对 α 的偏导数，式(2.57) 对 α 求导得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)_{K_i} = - \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{z_i} \left[\frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1)\alpha + 1} \right]^2 \tag{2.59}$$

迭代求解时，气化比 α 及气液相组成 y_i、x_i 的初值可按以下公式设定：

$$\alpha = \frac{T - T_b}{T_d - T_b} \tag{2.60}$$

$$x_i = y_i = z_i \tag{2.61}$$

式中 T_b、T_d 是进料组成 z_i 在系统压力 p 下的泡点温度、露点温度。显而易见，气化比的取值范围为 $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$。因此，在闪蒸计算前应先判断系统处于相图中的位置，系统是否存在闪蒸，依据式(2.60)可作如下检验：

$T < T_b$	$\alpha < 0$，	进料处于液相面，	不存在闪蒸；
$T = T_b$	$\alpha = 0$，	进料处于泡点线，	不存在闪蒸；

$T_b < T < T_d$	$0 \leqslant \alpha \leqslant 1$,	进料处于气液共存面,	存在闪蒸;
$T = T_d$	$\alpha = 1$,	进料处于露点线,	不存在闪蒸;
$T > T_d$	$\alpha > 1$,	进料处于气相面,	不存在闪蒸。

闪蒸计算可分成二个步骤:第一步按进料组成计算泡点温度、露点温度,判断系统是否存在闪蒸,若存在闪蒸,则由(2.60)、(2.61)设定初值 α, x, y。第二步用牛顿-拉夫森方法迭代求解闪蒸方程式(2.57)得到 α,在迭代过程中利用辅助方程式(2.55)、(2.56)计算 x, y。

本章在气液平衡计算中采用安托因方程计算蒸气压,安托因常数作为全程变量处理。

为了计算的方便定义了二个枚举类型,利用枚举类型可定义某个集合。第一个枚举类型是 PEType,该集合中的元素列举了气液平衡计算的类型,定义如下:

PEType = (peBT, peDT, peBP, peDP, peFT, peFQ, peAZ);

集合中的元素对应的气液平衡计算类型依次为泡点温度、露点温度、泡点压力、露点压力、等温闪蒸、绝热闪蒸、恒沸点计算。某些过程中,参数被设定为类型 PEType,例如常使用参数 VLE:PEType,过程中将它作为控制参数,用于选择气液平衡计算的类型。

第二个枚举类型是 GEType,该集合中的元素列举了各种表征系统物质特性的模型,即理想溶液或非理想溶液中所使用的活度因子关联式的类型,定义如下:

GEType = (geID, geVL, geMG, geWS, geNRTL, geUQ, geUF);

集合中的元素对应的模型依次为理想溶液、范拉尔方程、马古勒斯方程、威尔逊方程、NRTL 方程、UNIQUAC 方程、UNIFAC 方法。

本章设置单元全程变量 GEqua:GEType,作为控制参数,用于选择相应的模型及活度因子关联式。

2.2.3 理想溶液的气液平衡计算

式(2.39)和(2.40)表明理想溶液的气液平衡关系简单,可由纯物质的性质确定,这个性质就是纯组分的蒸气压。理想溶液的相平衡常数仅是温度、压力的函数,只要知道了纯组分的蒸气压方程后,就可求得相平衡常数 K_i,进行气液平衡的有关计算。下面介绍理想溶液的各种气液平衡计算。

1. 泡点压力计算

对于理想溶液,由式(2.39)可知,各组分的分压为

$$p_i = py_i = p_i^* x_i \tag{2.62}$$

按道尔顿分压定律，系统压力为各组分分压之和，

$$p=\sum_{i=1}^{M} p_i \tag{2.63}$$

由于 T 为已知，用蒸气压方程计算各组分的蒸气压 p_i^*，由式(2.62)就可求得各组分的分压 p_i，进而由式(2.63) 计算泡点压力 p，然后用 $y_i=p_i/p$ 即可求出各组分的气相组成 y_i。

泡点压力计算比较简单，根据以上原理，可自己编写程序进行计算。

2. 泡点温度计算

泡点温度计算，选用式(2.44)作为泡点方程，即

$$f(T)=\sum_{i=1}^{M} K_i x_i-1=\sum_{i=1}^{M}\frac{p_i^*}{p}x_i-1 \tag{2.64}$$

用牛顿迭代法求解泡点方程，迭代公式为：

$$T^{(r+1)}=T^{(r)}-\frac{f(T^{(r)})}{f'(T^{(r)})} \tag{2.65}$$

其中 $f'(T)$是泡点方程的一阶导数。如蒸气压采用安托因方程计算，对式(2.64)求导可得

$$f'(T)=\sum_{i=1}^{M} y_i\frac{B_i}{(C_i+T)^2} \tag{2.66}$$

用迭代法求解泡点温度时，需要有泡点温度的初值，可取各组分在系统压力下沸点的分子分数平均值作为泡点温度的初值，即：

$$T^{(0)}=\sum_{i=1}^{M} x_i\left(\frac{B_i}{A_i-\ln\{p\}}-C_i\right) \tag{2.67}$$

给定温度初值后，使用上面的迭代式，反复迭代，直到温度的改变值小于指定的精度或泡点方程的函数值 $f(T)$ 小于指定的精度为止，最后的温度就是要求的泡点温度。然后利用气液平衡关系式 $y_i=K_i x_i$，即可得到气相组成。

根据以上原理编制了过程 Isbp _ T，过程框图见图 2 - 11。

过程 Isbp _ T 的功能参数表如下：

过 程 名　　Isbp _ T

功　　能　　理想溶液泡点温度计算。

入口参数　　M:Byte，组分数。

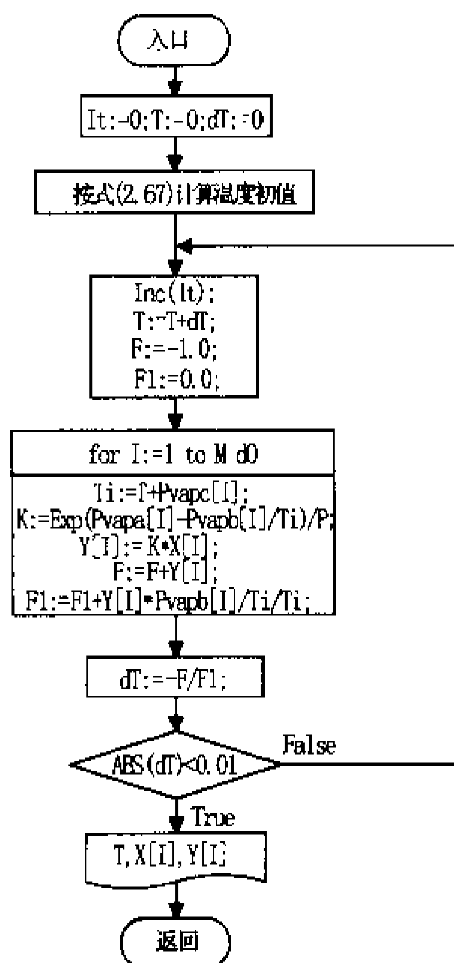


图 2-11　过程 Isbp_T 的框图

P：Real，压力，Pa。

X：ArrayM，液相组成。

Eps：Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。

出口参数　T：Real，泡点温度，K。

Y：ArrayM，气相组成。

全程变量　Pvapa，Pvapb，Pvapc：ArrayM（入）。

3. 露点压力计算

由相平衡关系有 $x_i = y_i/K_i$，代入理想溶液相平衡常数 K_i 的表达式(2.40)得，

$$x_i = \frac{y_i p}{p_i^*} \tag{2.68}$$

根据液相组成的归一方程式(2.46)，有

$$\sum_{i=1}^{M} \frac{y_i p}{p_i^*} = 1 \tag{2.69}$$

由上式可解得：

$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^{M} \frac{y_i}{p_i^*}} \tag{2.70}$$

对于露点压力计算，由于 T 已知，纯物质的蒸气压就可确定，按式(2.70)即可方便地求得 p，进而由式(2.68) 计算各组分的液相组成 x_i。同样，根据以上原理可自己编写程序进行露点压力的计算。

4. 露点温度计算

露点温度计算，选用式(2.47) 作为露点方程：

$$f(T) = \sum_{i=1}^{M} \frac{y_i}{K_i} - 1$$

求解露点方程仍用牛顿迭代法，迭代公式与泡点计算相同，露点方程的函数 $f(T)$ 的一阶导数为

$$f'(T) = -\sum_{i=1}^{M} x_i \frac{B_i}{(C_i + T)^2} \tag{2.71}$$

迭代温度的初值可取

$$T^{(0)} = \sum_{i=1}^{M} y_i \left(\frac{B_i}{A_i - \ln|p|} - C_i \right) \tag{2.72}$$

给定温度初值后，使用牛顿迭代法，反复迭代，直到温度改变的绝对值小于指定的精度或露点方程函数值 $f(T)$ 的绝对值小于指定的精度为止，最后的温度就是要求的露点温度。有了露点温度后，由气液平衡关系，

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{p}{p_i^*} y_i \tag{2.73}$$

即可求得液相组成 x_i。

根据以上原理编写了用牛顿法求解露点方程的过程 Isdp _ T。过程框图见图2－12。

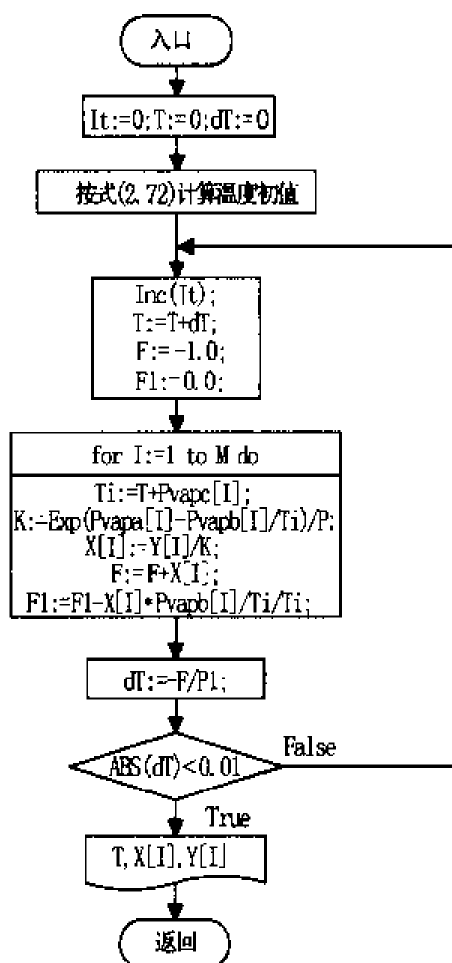


图2－12 过程 Isdp _ T 的框图

过程 Isdp _ T 的功能参数表如下：

过 程 名	Isdp _ T
功　　能	理想溶液露点温度计算。
入口参数	M:Byte，组分数。
	P:Real，压力，Pa。
	Y:ArrayM，气相组成。
	Eps:Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。
出口参数	T:Real，露点温度，K。
	X:ArrayM，液相组成。
全程变量	Pvapa，Pvapb，Pvapc:ArrayM（人）。

5.闪蒸计算

等温闪蒸计算是求一定温度和压力下，混合物分相后气液两相的组成。

根据闪蒸计算原理、方法，结合理想溶液的特点，编写了理想溶液闪蒸计算过程 Is _ Flash，过程框图见图 2－13。由图可见，第一步通过调用过程 Isbp _ T、Isdp _ T，按理想溶液计算泡点温度 T_b、露点温度 T_d，判断系统是否存在闪蒸，若

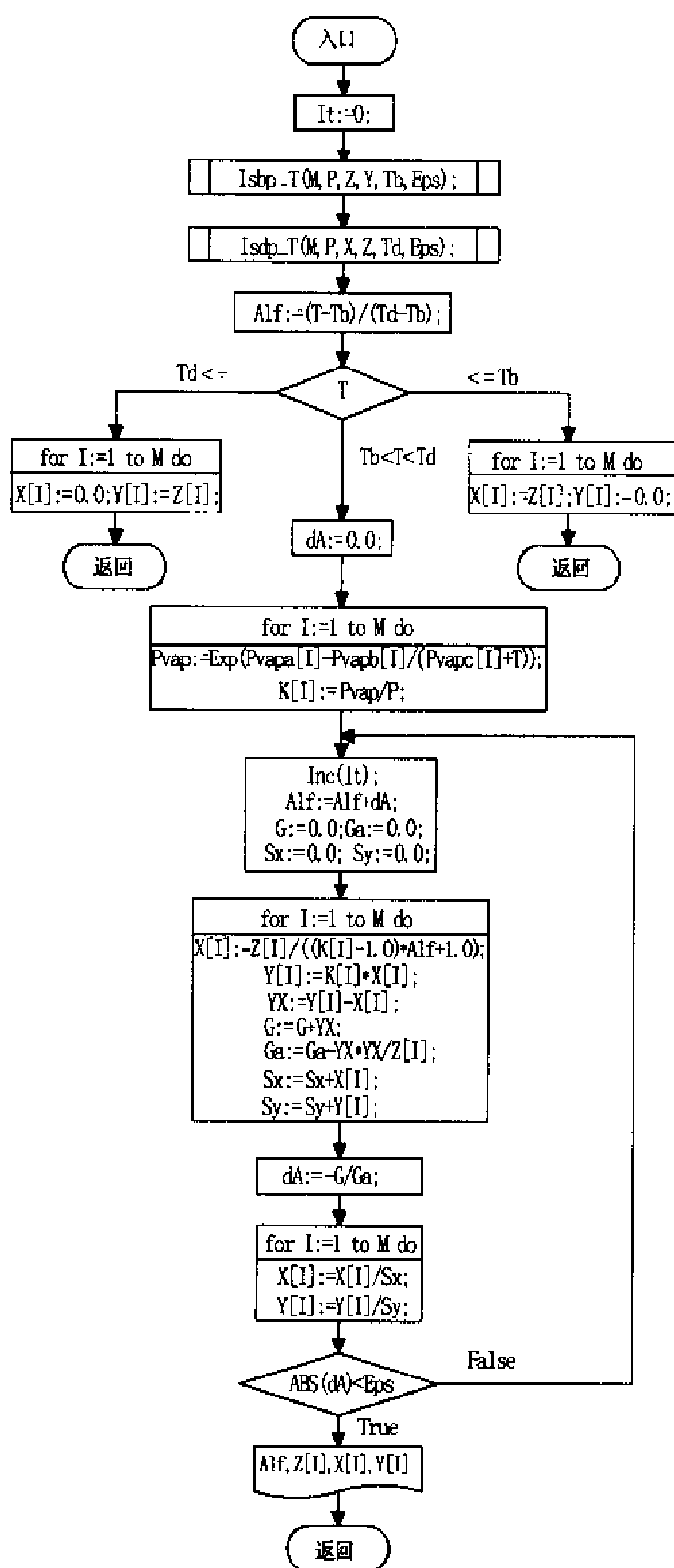


图2-13　过程 Is_Flash 的框图

存在闪蒸则由式(2.60)设定气化比 α 的初值。第二步首先计算各组分的蒸气压及相平衡常数,对于理想溶液相平衡常数 K_i 仅与温度、压力有关,闪蒸计算过程中其值保持不变。然后用牛顿-拉夫森方法求解闪蒸方程式(2.57),反复迭代求解得到 α,在迭代过程中利用辅助方程式(2.55)、(2.56)计算液相与气相组成 x_i,y_i。反复迭代直至气化比 α 的增量 $\Delta\alpha$ 的绝对值小于指定的迭代精度为止。

为了防止迭代计算发散,需采取适当的制约措施。理论上气化比 α 值应在 0~1的范围内,当由牛顿-拉夫森方法求得的 α 的近似值在上述范围之外时,需对 α 值作如下修正:当 $\alpha^{r+1}<0$ 时,修正为 $\alpha^{r+1}=0.5\alpha^r$;当 $\alpha^{r+1}>1$ 时,修正为 $\alpha^{r+1}=0.5(1+\alpha^r)$。

在迭代过程中利用辅助方程式(2.55)、(2.56)计算得到液相与气相组成的近似值 x_i、y_i,应经过圆整归一后才可返回。例如对液相组成的圆整方法是,

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_j x_j} \tag{2.74}$$

过程 Is _ Flash 的功能参数表如下:

过 程 名	Is _ Flash
功 能	理想溶液闪蒸计算。
入口参数	M:Byte,组分数。
	T:Real,温度,K。
	P:Real,压力,Pa。
	Z:ArrayM,进料组成。
	Eps:Real,迭代精度,一般取 10^{-4}。
出口参数	Alf:Real,气化比。
	X:ArrayM,液相组成。
	Y:ArrayM,气相组成。
全程变量	Pvapa,Pvapb,Pvapc:ArrayM(入)。
调用过程	Isbp _ T,Isdp _ T。

理想溶液气液平衡计算的主程序框图见图 2-14。由图可见,(1) 输入物质的特性:包括组分数 M,各组分的安托因常数 Pvapa、Pvapb、Pvapc,模型控制参数 Mo,对理想溶液,Mo 取'I',并把 geID 赋值给 GEqua。(2) 输入计算类型控制参数 Mc:当 Mc 取 1 时,把 peBT 赋值给 VLE,表示计算泡点温度;当 Mc 取 2 时,把 peDT 赋值给 VLE,表示计算露点温度;当 Mc 取 3 时,把 peBP 赋值给 VLE,表示计算泡点压力;当 Mc 取 4 时,把 peDP 赋值给 VLE,表示计算露点压力; 对闪蒸计算, Mc 取 5, 把 peFT 赋值给 VLE; 然后输入迭代精度 Eps 的值。(3)输入已知条

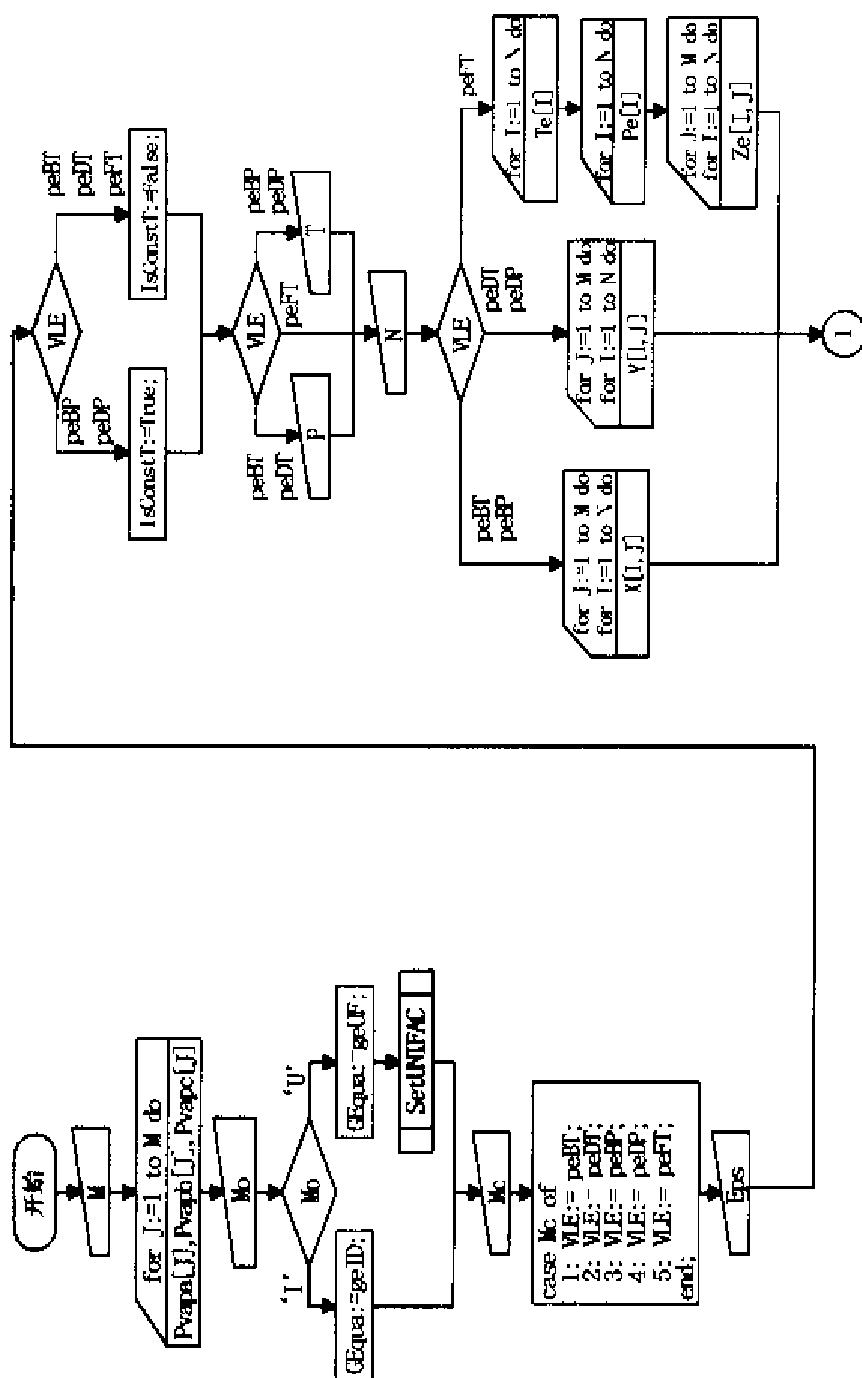


图 2-14 多组分系统气液平衡计算的主程序框图 1
（理想溶液与 UNIFAC 模型）

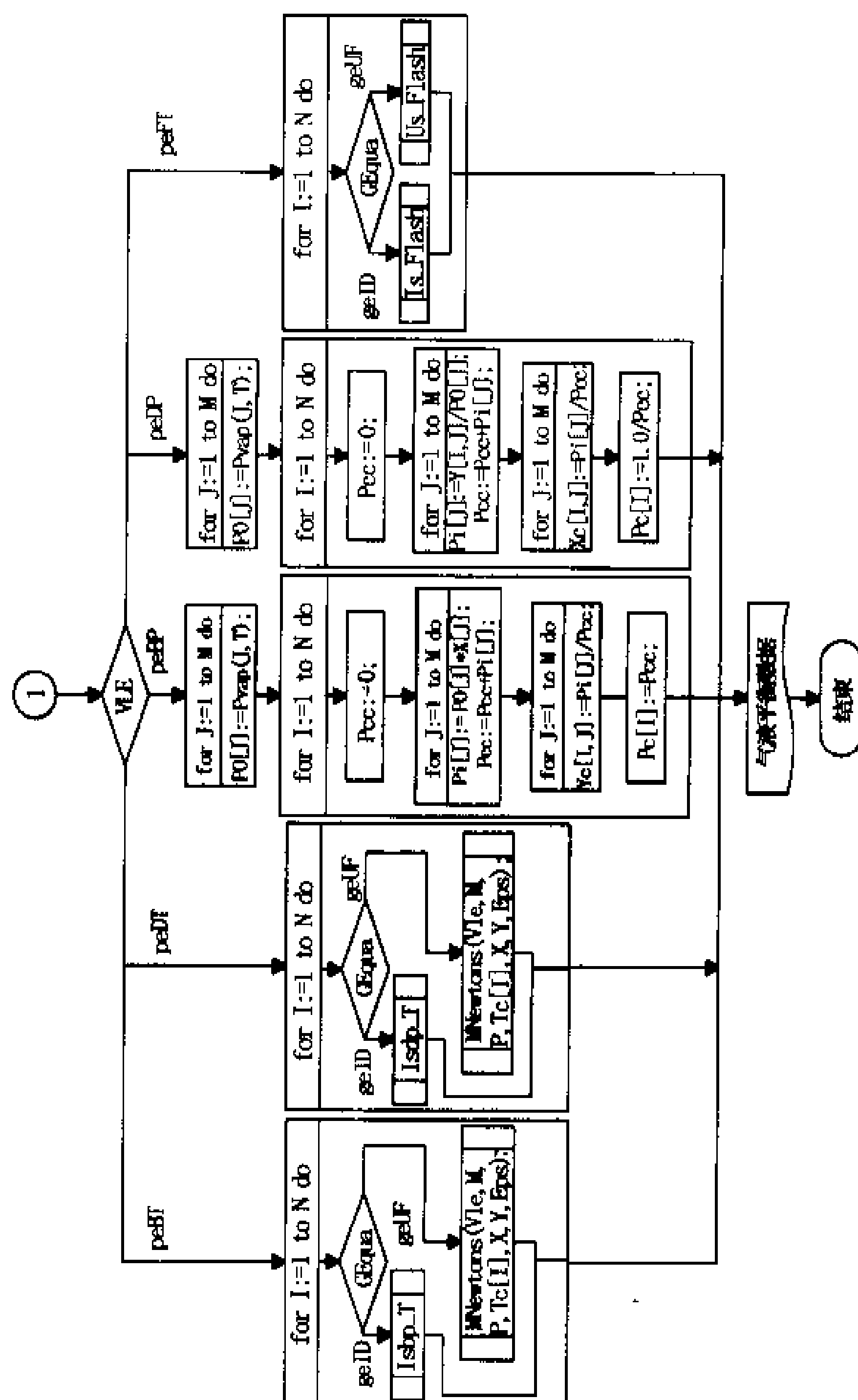


图 2-14 多组分系统气液平衡计算的主程序框图 2（理想溶液与 UNIFAC 模型）

件：当 VLE 取 peBP、peDP 时，把 True 赋值给 IsConstT，表示温度是常数，输入温度 T；当 VLE 取 peBT、peDT 时，把 False 赋值给 IsConstT，表示压力是常数，输入压力 P；然后输入数据组数 N，当 VLE 取 peBT、peBP 时，输入液相组成 X[N,M]；当 VLE 取 peDT、peDP 时，输入气相组成 Y[N,M]；当 VLE 取 peFT 时，输入温度 Te[N]、压力 Pe[N]和进料组成 Ze[N,M]。(4) 调用相应的求解过程进行相平衡计算：当 VLE 取 peBT，循环调用过程 Isbp _ T；当 VLE 取 peDT，循环调用 Isdp _ T；当 VLE 取 peBP、peDP 时，先要调用函数 Pvap 计算各物质的蒸气压 P0[M]，然后按框图所示计算相应的系统压力和气相组成 Yc[N,M]或液相组成 Xc[N,M]；当 VLE 取 peFT 时，循环调用过程 Is _ Flash，可计算得到各实验点的气、液相组成及气化比 Alf。(5) 打印计算结果：打印气液平衡数据后，程序结束。

2.3 应用活度因子方法进行相平衡计算

上一节讨论了理想溶液的气液平衡计算，本节将讨论非理想溶液的气液平衡计算。

在 2.2.1 中已经指出，本章主要讨论气相采用逸度因子法，液相采用活度因子法，重点是低压下非理想溶液的气液平衡计算。因此，本节所讨论的气液平衡计算均使用式(2.41)为基本方程。也就是说：气相按理想气体的混合物，液相按非理想溶液处理。由式(2.41)可知，要进行非理想溶液的气液平衡计算，关键是要得到液相活度因子 γ_i。由于压力比较低，可假定活度因子 γ_i 与压力无关，即 γ_i 只是温度和组成的函数。然而，活度因子 γ_i 作为物质特性，本身并不能从热力学理论得到。如同流体 pVT 关系及蒸气压的计算一样，活度因子的计算必需借助于一定的模型。实践中，通常应用溶液的超额吉氏函数模型(或称 Q 函数模型)及相应的活度因子关联式。

2.3.1 活度因子关联式

Q 函数的定义是：

$$Q = \frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{RT} \tag{2.75}$$

而摩尔超额吉氏函数 $G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ 与活度因子的关系为：

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = RT \sum_{i=1}^{M} x_i \ln \gamma_i \tag{2.76}$$

将式(2.76)代入式(2.75)得： $$Q=\sum_{i=1}^{M}x_i\ln\gamma_i \tag{2.77}$$

上式把 Q 函数与液相组成、活度因子联系起来，可用于由活度因子 γ_i 的实验值计算 Q 函数值。另一方面，它还表明 $\ln\gamma_i$ 应是 nQ 的偏摩尔量：

$$\ln\gamma_i=\left[\frac{\partial(nQ)}{\partial n_i}\right]_{T,p,n_{j\neq i}}=Q+n\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{2.78}$$

用于二元系，将变量 n_i 改为 x_i 表达，经推导可得：

$$\begin{aligned}\ln\gamma_1&=Q+(1-x_1)\left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{T,p}\\ \ln\gamma_2&=Q-x_1\left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{T,p}\end{aligned} \tag{2.79}$$

上式表明，只要有了 Q 函数的模型，即知道 $Q=f(T,\ p,\ x_1)$ 的关系式就能求得活度因子。假设在低压下 Q 与压力的关系可忽略，则 $Q=f(T,x_1)$。将 Q 函数的关系式代入式(2.79)，即可得到相应的活度因子表达式，又称为活度因子关联式。

人们在长期的科学实践中，建立了许多 Q 函数模型。这些经验模型在工程计算中得到了广泛的应用。下面介绍两种常用的且较为简单的 Q 函数模型——范拉尔(Van Laar)方程与马古勒斯(Margules)方程，它们是在正规溶液理论的基础上发展起来的。现将它们的 Q 函数模型及活度因子关联式列在表 2-2 中。由表可见，它们都是两参数方程，参数 A、B 是随系统性质而异的特性参数。

表 2-2 范拉尔方程和马古勒斯方程

方程名称	范拉尔方程	马古勒斯方程
Q 函数表达式	$Q=\dfrac{ABx_1x_2}{Ax_1+Bx_2}$ (2.80)	$Q=x_1x_2(Bx_1+Ax_2)$ (2.83)
活度因子关联式	$\ln\gamma_1=\dfrac{A}{(1+Ax_1/Bx_2)^2}$ $\ln\gamma_2=\dfrac{B}{(1+Bx_2/Ax_1)^2}$ (2.81)	$\ln\gamma_1=x_2^2[A+2(B-A)x_1]$ $\ln\gamma_2=x_1^2[B+2(A-B)x_2]$ (2.84)
无限稀释活度因子	$\ln\gamma_1^{\infty}=A$,	$\ln\gamma_2^{\infty}=B$ (2.82)

2.3.2 活度因子关联式的参数估计

由实验测定的气液平衡数据 T、p、x_i、y_i，可计算得到活度因子的实验值，然

后以一定的模型为依据,关联得到活度因子关联式的参数。有了这些参数后,可用于计算不同组成时各组分的活度因子,进而进行气液平衡的预测。

范拉尔、马古勒斯方程都是经验方程,其参数必须由二元气液平衡时的 T、p、x_1、y_1 实验数据来确定。

对于二元系,实验测定得到气液相平衡时的 T、p、x_1、y_1,按下式可求得活度因子的实验值:

$$\gamma_1 = \frac{p y_1}{p_1^* x_1}$$

$$\gamma_2 = \frac{p(1-y_1)}{p_2^*(1-x_1)} \tag{2.85}$$

用活度因子的实验值就可估计活度因子关联式参数的值。下面介绍几种活度因子关联式的参数估计方法。

1. 逐点法

对于范拉尔方程,由式(2.81)可以解出:

$$A = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}\right)^2$$

$$B = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2}\right)^2 \tag{2.86}$$

对于马古勒斯方程,由式(2.84)可以解出:

$$A = \frac{x_2 - x_1}{x_2^2} \ln \gamma_1 + \frac{2 \ln \gamma_2}{x_1}$$

$$B = \frac{x_1 - x_2}{x_1^2} \ln \gamma_2 + \frac{2 \ln \gamma_1}{x_2} \tag{2.87}$$

因此原则上只要有一个相平衡点的数据,就可确定该二元系活度因子关联式的二个参数。由于均相具有恒沸点系统的气液平衡数据,恒沸点是一个测量较为准确的实验点,并容易从有关手册上查到,因此此法具有一定的实用性。但在一般情况下,使用单点法求取参数,由于实验的测量误差会导致计算结果有较大的偏差,因此,当有若干点的实验数据可供使用时,可分别由上面公式计算不同点的 A,B 值,然后取其平均值作为参数估计的最终结果。这种方法称为逐点法。据此编制了逐点法计算活度因子关联式参数的过程 Pmd。过程 Pmd 的框图见图 2-15。

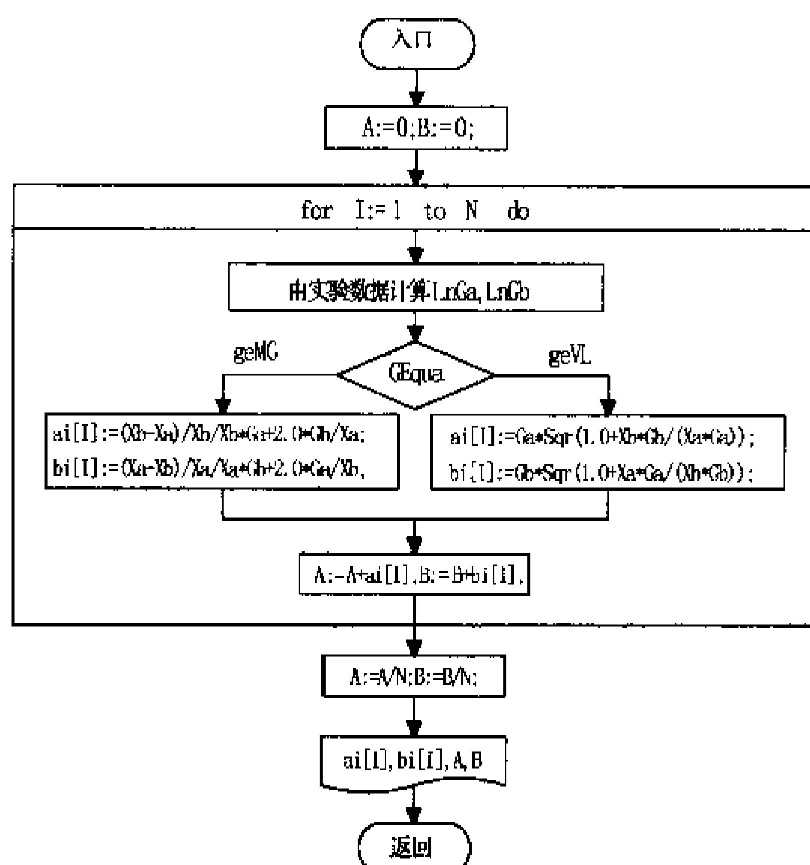


图 2-15 过程 Pmd 的框图

过程 Pmd 的功能参数表如下：

过 程 名　Pmd

功　　能　逐点法计算活度因子关联式的参数。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Te:ArrayN,温度的实验值,K。

Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。

Ye:ArrayN,气相组成的实验值。

IsConstT:Boolean,取值 True 时,表示等温;取值 False 时,表示等压。

出口参数　a,b:Real,活度因子关联式参数。

全程变量　GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。

Pa0,Pb0:Real(出)。

调用过程　Pvap2。

由气液平衡实验数据求取活度因子关联式参数的主程序框图见图 2-16。由图可见,首先要输入两组分的安托因常数;接着输入 IsConstT,当 IsConstT 取

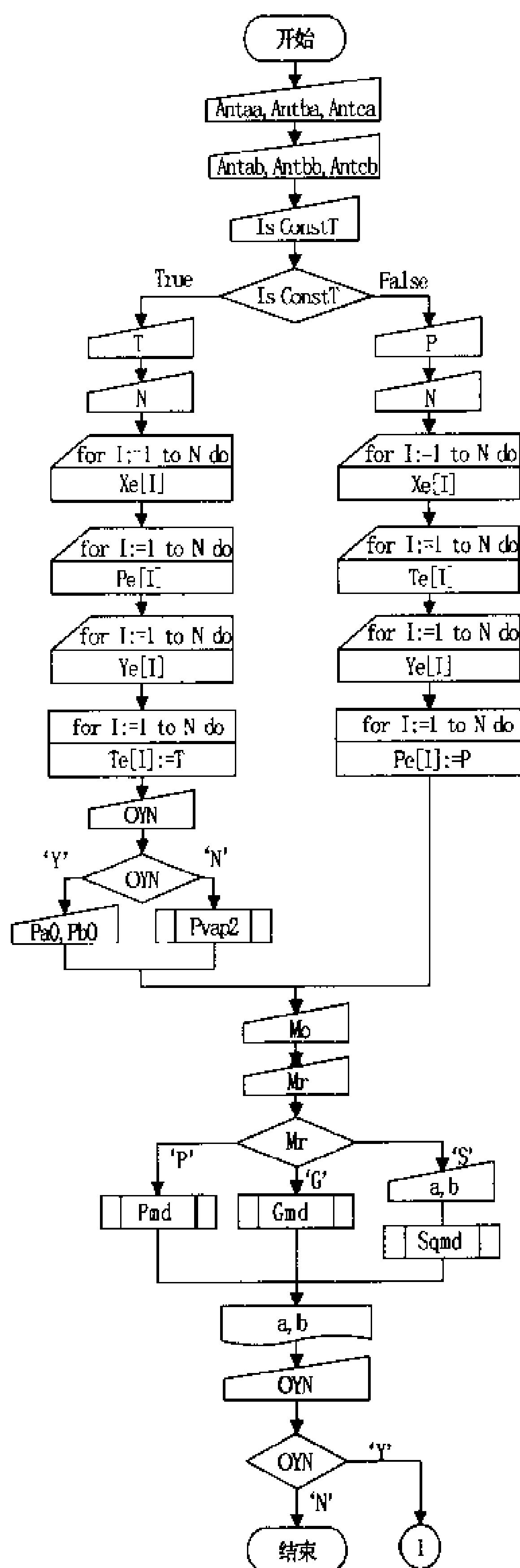


图 2-16　活度因子关联式参数估计的主程序框图

True 时,表示温度是常数,为恒温系统;当 IsConstT 取 False 时,表示压力是常数,为恒压系统;当温度是常数时,需要输入 T、N、Xe[I]、Pc[I]、Ye[I],然后输入 OYN,当 OYN 取'Y'时,表示有纯组分的蒸气压,这时要输入 Pa0、Pb0;否则 OYN 取'N',需要调用过程 Pvap2 计算纯组分的蒸气压;当压力是常数时,需要输入 P、N、Xe[I]、Te[I]、Ye[I];再输入模型控制参数 Mo,取值是 1 或 2,当 Mo=1 时,表示选择范拉尔方程并将 GEqua 设定为 geVL;当 Mo=2 时,表示选择马古勒斯方程并将 GEqua 设定为 geMG;再输入参数估计方法的控制参数 Mr,现取 Mr='P',表示选择逐点法,然后调用过程 Pmd 即可得到活度因子关联式参数 a、b,打印结果后,输入 OYN 为'N',程序结束。

2. 图解法

由表 2-2 可见,参数 A、B 与无限稀释时的活度因子有简单的关系,两种关联式的关系正好相同。因此,只要求得无限稀释时的活度因子,就可求得有关活度因子关联式中的参数。

如由实验数据计算得到的 γ_1、γ_2,并用 $\text{Ln}\gamma_1$、$\text{Ln}\gamma_2$ 对 x_1 作图,如图 2-17 所示。将该图外推,可求得无限稀释时的活度因子,即可求得活度因子关联式中的参数。但活度因子在稀溶液中的变化较大,由曲线外推随意性较大,不易求得准确的无限稀释时的活度因子。

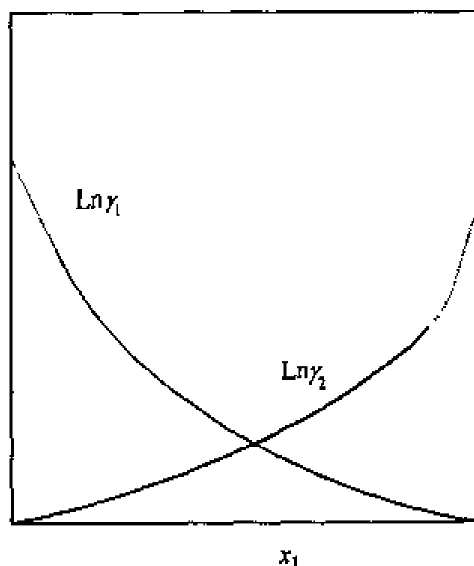


图 2-17 外推法求无限稀释时的活度因子

如果根据关联式的特点,对原有的关联式加以改造变形,使函数与自变量成线性关系,然后由线性回归方法进行数据处理,即可方便、准确地求得活度因子关联式中的参数值。

下面对范拉尔方程及马古勒斯方程加以改造变形,对范拉尔方程,取函数形式为 x_1x_2/Q,将式(2.80)代入后得:

$$\frac{x_1x_2}{Q}=\frac{Ax_1+Bx_2}{AB}=\frac{1}{A}+\left(\frac{1}{B}-\frac{1}{A}\right)x_1 \tag{2.88}$$

若以 $x_1x_2/Q-x_1$ 作图,应为一条直线,在无限稀释时,该函数取值为:

$$\lim_{x_1\to 0}\frac{x_1x_2}{Q}=\frac{1}{A}$$

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{x_1 x_2}{Q} = \frac{1}{B} \tag{2.89}$$

这表明直线在 $x_1=0$ 及 $x_1=1$ 二轴上的截距分别是 $1/A$ 及 $1/B$(即由直线外推至无限稀释情况)。若用 x_1x_2/Q　x_1进行一元线性回归,则 $A=1/$截距;$B=1/$(截距+斜率)。

同样,对于马古勒斯方程,函数形式取 Q/x_1x_2,由式(2.83)可得:

$$\begin{aligned}\frac{Q}{x_1x_2} &= Bx_1 + Ax_2 \\ &= A + (B-A)x_1\end{aligned} \tag{2.90}$$

以(Q/x_1x_2)- x_1 进行一元线性回归,则 $A=$截距;$B=$截距+斜率。

由以上原理编制了过程 Gmd,过程框图见图 2-18。由图可见,过程中需要调用一元线性回归过程 Linear。

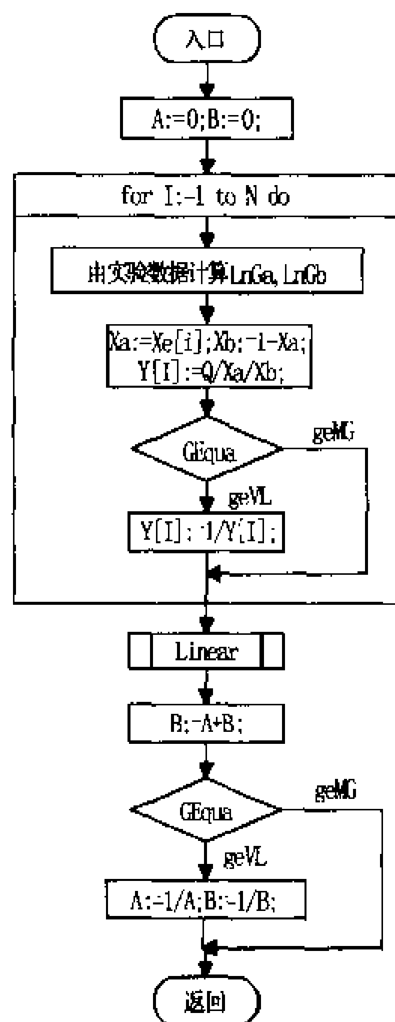


图 2-18　过程 Gmd 的框图

过程 Gmd 的功能参数表如下:

过 程 名	Gmd
功　　能	图解法求活度因子关联式参数。
入口参数	N:Byte,实验数据组数。
	Xe: ArrayN,液相组成的实验值。
	Te:ArrayN,温度的实验值,K。
	Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。
	Ye: ArrayN,气相组成的实验值。
	IsConstT: Boolean,取值 True 时,表示等温;取值 False 时,表示等压。
出口参数	a,b:Real,活度因子关联式参数。
全程变量	GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。
	Pa0,Pb0:Real(出)。
调用过程	Pvap2,Linear。

用图解法由气液平衡实验数据求取活度因子关联式参数的主程序框图见图 2-16。由图可见,

除了参数估计方法的控制参数 Mr 取'G',调用过程改为 Gmd 外,其余与逐点法完全一样。

3. 最小二乘法

上面介绍了两种方法,逐点法和图解法。显然图解法优于逐点法,它在一定程度上消除了实验数据的偶然误差对参数估计值带来的影响。图解法只适用于一些简单的活度因子关联式,但对一些较为复杂的关联式,例如工程上广泛使用的威尔逊方程、NRTL 方程就不能找到一种函数与 x_1 成线性关系。因此,工程上处理气液平衡数据,进行活度因子关联式参数估计时,更常用的是最小二乘法。

最小二乘法考虑了实验数据的偶然误差,选定一个表示误差的目标函数来拟合实验数据,当目标函数取极小时所对应的参数值,即为参数估计值。对于活度因子关联式参数估计,可选用的目标函数有多种,常用的有:

$$S = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 = \sum_{i=1}^{N} (Q_c - Q_e)_i^2 \tag{2.91}$$

及

$$S = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 = \sum_{i=1}^{N} [(\gamma_{1,c} - \gamma_{1,e})_i^2 + (\gamma_{2,c} - \gamma_{2,e})_i^2] \tag{2.92}$$

现选式(2.91)为活度因子关联式参数估计的目标函数,它以 Q 函数偏差的平方和作为目标函数。式中,Q_c 是 Q 函数的计算值,由所选用的活度因子关联式(范拉尔或马古勒斯方程)计算得到;Q_e 是 Q 函数的实验值,由实验数据按下式计算:

$$Q_e = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \tag{2.93}$$

式中 γ_1、γ_2 为组分 1、2 的活度因子实验值,由气液平衡实验数据计算。

为了编制程序及讨论的方便,采用向量及矩阵来表达有关变量。待求参数用向量 $\boldsymbol{Z}$ 表示,如参数 A、B 表示为:

$$\boldsymbol{Z} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \tag{2.94}$$

显然,向量 $\boldsymbol{Z}$ 是有两个元素的列向量,在程序中以数组 Z 表示。对 N 个函数 f_i 使用向量 $\boldsymbol{F}$ 来表述:

$$\boldsymbol{F} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} \tag{2.95}$$

$\boldsymbol{F}$ 是有 N 个元素的列向量，在程序中以数组 F 表示。因此目标函数式可记为：

$$S=\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F} \tag{2.96}$$

最小二乘法是数值解法，在寻找目标函数的极小点时，需要反复计算目标函数 S 的值。目标函数值的计算按式(2.91)已编制为函数 FQ，框图见图 2-19。

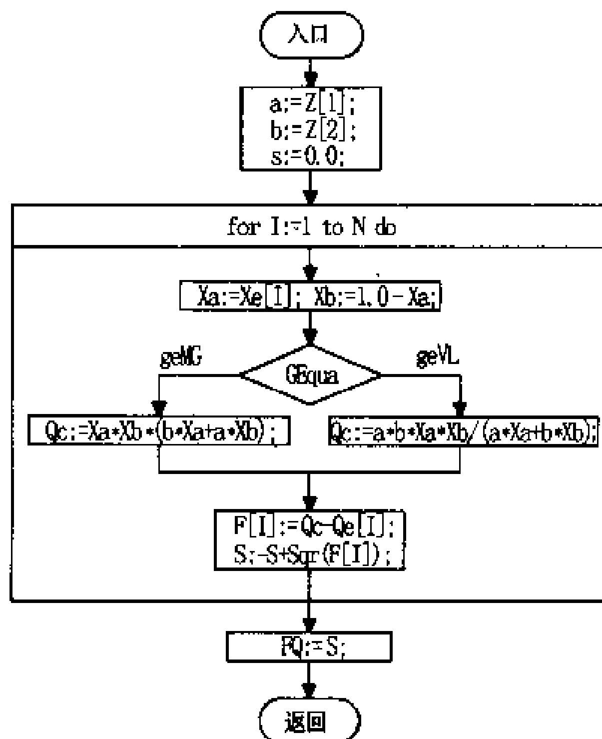


图 2-19　函数 FQ 的框图

此外，还需计算函数 f_i 对参数 A、B 的偏导数，以确定搜索的方向及迭代的增量。函数 f_i 对参数 A、B 的偏导数，由式(2.91)可得：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial f_i}{\partial A}=\dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial A}\\[2ex]\dfrac{\partial f_i}{\partial B}=\dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial B}\end{cases}\quad i=1,\cdots,N \tag{2.97}$$

将 Q 函数的表达式对参数 A、B 求偏导数，对范拉尔方程得：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial A}=\dfrac{Q_{c,i}^2}{x_{1,i}A^2}\\[2ex]\dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial B}=\dfrac{Q_{c,i}^2}{x_{2,i}B^2}\end{cases}\quad i=1,\cdots,N \tag{2.98a}$$

对马古勒斯方程有：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial A} = x_{1,i}x_{2,i}^2 \\ \\ \dfrac{\partial Q_{c,i}}{\partial B} = x_{1,i}^2 x_{2,i} \end{cases} \qquad i=1,\cdots,N \tag{2.98b}$$

对于式(2.97)的 $2\times N$ 个偏导数可用偏导数矩阵 **Fz** 来表达：

$$\boldsymbol{Fz} = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial f_1}{\partial A} & \dfrac{\partial f_2}{\partial B} \\ \vdots & \vdots \\ \dfrac{\partial f_{1N}}{\partial A} & \dfrac{\partial f_{2N}}{\partial B} \end{bmatrix} \tag{2.99}$$

Fz 是个 $N\times 2$ 阶的矩阵，在程序中以二维数组 DF 表示。根据式(2.97)～式(2.99)，偏导数矩阵的计算已编成为过程 FDQ，框图见图 2-20。

求取目标函数的极小点采用阻尼最小二乘法。阻尼最小二乘法已编成通用过程 Lsq，该过程在数值计算方法 Maths 单元中，方法介绍及其功能参数表详见附录 6。从过程 Lsq 的功能参数表可知，它有一个函数参数 Fxy：TFxy，用来计算目标函数；还有一个过程参数 dFdZ：TdFdZ，用来计算偏导数矩阵。必须根据具体情况编写目标函数及偏导数矩阵过程，供过程 Lsq 调用，根据本节所讨论的情况即为函数 FQ 及过程 FDQ。

根据以上原理编制了用最小二乘法求取活度因子关联式参数的过程 Sqmd，过程框图见图 2-21。由图可见，Sqmd 需要调用阻尼最小二乘法过程 Lsq 求取目标函数的极小点。

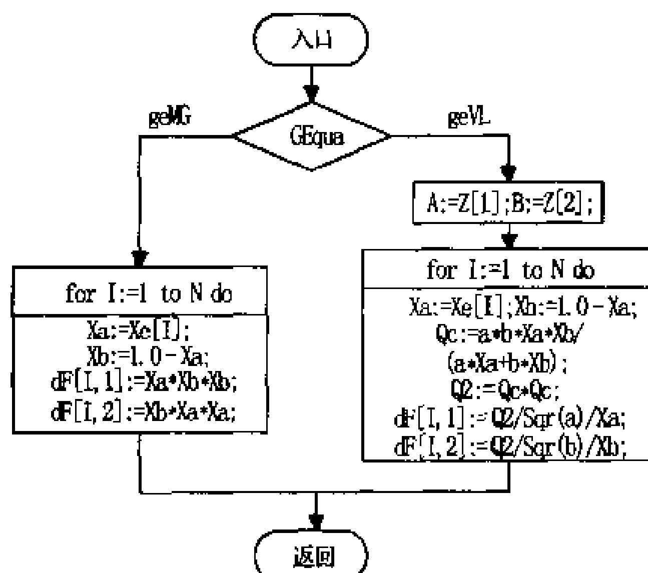


图 2-20 过程 FDQ 的框图

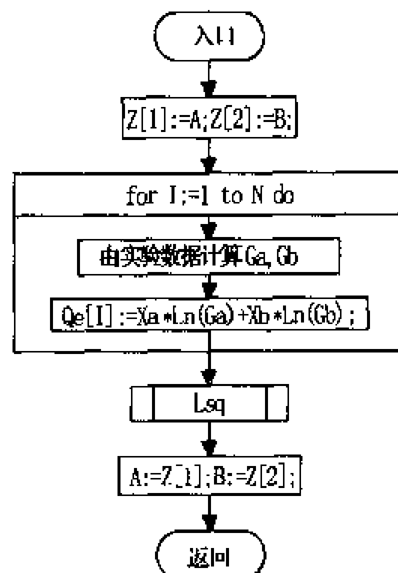


图 2-21 过程 Sqmd 的框图

函数 FQ 的功能参数表如下：

函 数 名　FQ

函数类型　Real

功　　能　计算目标函数。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

L:Byte,参数个数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Qe:ArrayN,Q 函数的实验值。

Z:ArrayM,活度因子关联式参数的初值。

出口参数　F:ArrayN,Q 函数的偏差,$Q_{c,i}-Q_{e,i}$。

全程变量　GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。

过程 FDQ 的功能参数表如下：

过 程 名　FDQ

功　　能　计算目标函数的偏导数。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

L:Byte,参数个数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Qe:ArrayN,Q 函数的实验值。

Z:ArrayM,活度因子关联式参数的寻查值。

出口参数　dF:ArrayNM,目标函数的偏导数。

全程变量　GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。

过程 Sqmd 的功能参数表如下：

过 程 名　Sqmd

功　　能　最小二乘法求活度因子关联式参数。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Te:ArrayN,温度的实验值,K。

Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。

Ye:ArrayN,气相组成的实验值。

IsConstT:Boolean,取值 True 时,表示等温;取值 False 时,表示等压。

出口参数　a,b:Real,活度因子关联式参数的估计值。

全程变量　Pa0,Pb0:Real(出)。

调用过程　Lsq,Pvap2。

调用函数　　FQ。

用气液平衡实验数据,采用最小二乘法求活度因子关联式参数计算的主程序框图见图 2-16。这时参数估计方法的控制参数 Mr 取'S'并把调用的过程改为 Sqmd 即可。其余同逐点法和图解法。要说明的是,由于采用数值迭代法求解,因此,在过程内需要输入活度因子关联式参数的初值。

2.3.3 二元系气液平衡计算

当已知液相组成和活度因子关联式及其参数时,可计算得到活度因子。为了使用的方便,对二元系编制了计算非理想溶液活度因子的过程 Gamma_2,过程框图见图 2-22,过程 Gamma_2 通过控制参数 GEqua 的取值来选择相应的活度因子关联式,当 GEqua = geVL 时为范拉尔模型;当 GEqua = geMG 时为马古勒斯模型;接着由对应的活度因子关联式计算活度因子。

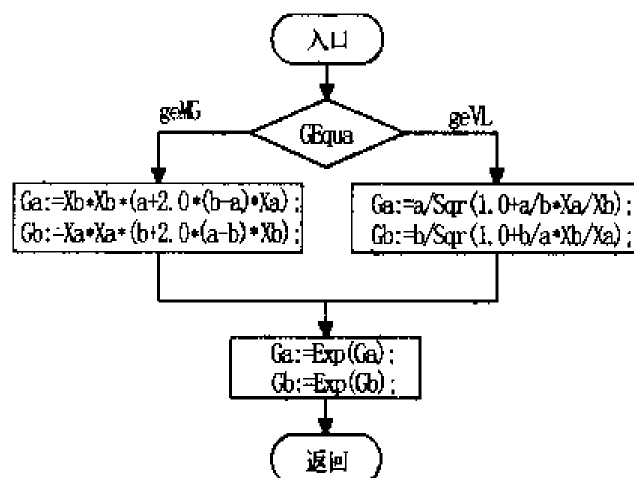


图 2-22　过程 Gamma_2 的框图

过程 Gamma_2 的功能参数表如下:

过 程 名　　Gamma_2

功　　能　　二元非理想溶液活度因子计算。

入口参数　　a,b:活度因子关联式参数。

　　　　　　Xa,Xb:Real,组分 A、B 的液相组成。

出口参数　　Ga,Gb:Real,组分 A、B 的活度因子。

全程变量　　GEqua:GEType(人),活度因子关联式的类型。

理想溶液的相平衡常数仅是温度和压力的函数,而非理想溶液的相平衡常数则是温度、压力以及气、液相组成的函数。根据这一特点,选择适当的数值方法处理相平衡计算是十分重要的。下面介绍各种类型的二元非理想溶液相平衡的计算。

1.泡点压力计算

设气相为理想气体,由式(2.41)可知,各组分的分压为

$$p_i = py_i = p_i^* x_i \gamma_i \tag{2.100}$$

由于 T、x_i 为已知,已知组分 A、B 的蒸气压 Pa0、Pb0,应用活度因子关联式计算 γ_i,由式(2.100)就可求得各组分的分压 p_i,进而按道尔顿分压定律,由各组分分压之和计算泡点压力 p,然后用 $y_i = p_i / p$ 即可求出各组分的气相组成 y_i。

根据以上原理编制了非理想溶液泡点压力计算过程 Rsbpep,过程框图见图 2-23。由图可见,在过程 Rsbpep 中要调用过程 Gamma_2 计算活度因子。

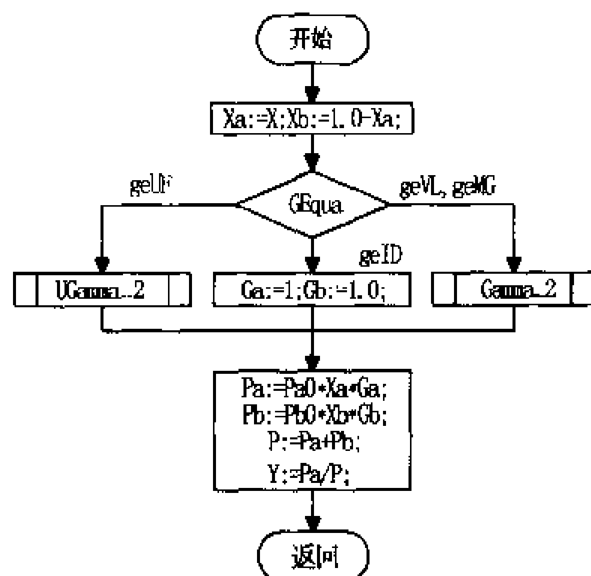


图 2-23 过程 Rsbpep 的框图

过程 Rsbpep 的功能参数表如下:

过 程 名　Rsbpep

功　　能　计算泡点压力。

入口参数　a,b:Real,活度因子关联式的参数值。

　　　　　X:Real,液相组成。

　　　　　T:Real,温度,K。

出口参数　P:Real,泡点压力,Pa。

　　　　　Y:Real,气相组成。

全程变量　GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。

　　　　　Pa0,Pb0:Real(入)。

调用过程　Gamma_2,UGamma_2。

对于恒温二元气液平衡，利用实验数据拟合求取活度因子关联式参数后，使用这些参数值，并取系统压力及液相组成的实验值作为已知值，可进行泡点压力及气相组成的计算。将泡点压力及气相组成的计算值与实验值进行比较，关联的误差可由其偏差程度表示。通常，以均方根误差表示：

$$\mathrm{RMS}(X)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(X_{c,i}-X_{e,i})^2}{N}} \tag{2.101}$$

式中，N 为数据组数；X 是变量 T、p、x、y 中任何一个，$X_{c,i}$，$X_{e,i}$分别为第 i 点该变量的计算值与实验值。

将上述计算编制为过程 Rsbp_P，过程框图见图 2-24。由图可见，在过程 Rsbp_P 中要调用过程 Rsbpep 计算泡点压力。

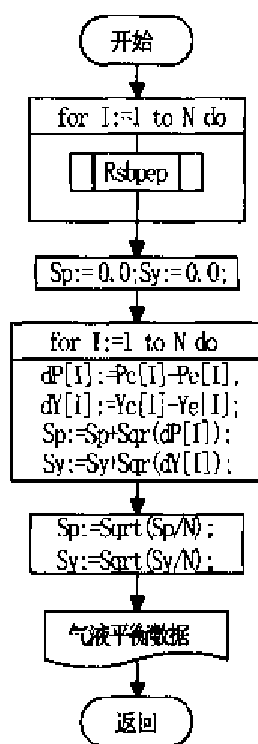


图 2-24 过程 Rsbp_P 的框图

过程 Rsbp_P 的功能参数表如下：

过 程 名　Rsbp_P

功　　能　二元非理想溶液泡点压力计算。

入口参数　N:Byte，实验数据组数。

Xe:ArrayN，液相组成的实验值。

Te:ArrayN，温度的实验值，K。

Pe:ArrayN，压力的实验值，Pa。

Ye:ArrayN，气相组成的实验值。

a，b:Real，活度因子关联式参数值。

Eps:Real，迭代精度，通常取 10^{-4}。

出口参数　Pc:ArrayN，泡点压力的计算值，Pa。

Yc:ArrayN，气相组成的计算值。

dP:ArrayN，泡点压力计算值与实验值的偏差，Pa。

dY:ArrayN，气相组成计算值与实验值的偏差。

Sp:Real，泡点压力的均方根误差，Pa。

Sy:Real，气相组成的均方根误差。

调用过程　Rsbpep。

泡点压力计算的主程序框图见图 2-25，只要将图 2-25 接在图 2-16 的接点 1 处，在前面由实验数据关联得到活度因子关联式参数后，输入 OYN='Y'，由结点 1 处继续输入控制参数 Mc，当 Mc 取'B'、IsConstT 取 True 时，表示泡点压力计

算,调用过程 Rsbp_P,可计算得到各点的压力和气相组成、压力和气相组成的计算值与实验值的偏差以及它们的均方根误差。打印结果后,输入 OYN='N',程序结束。

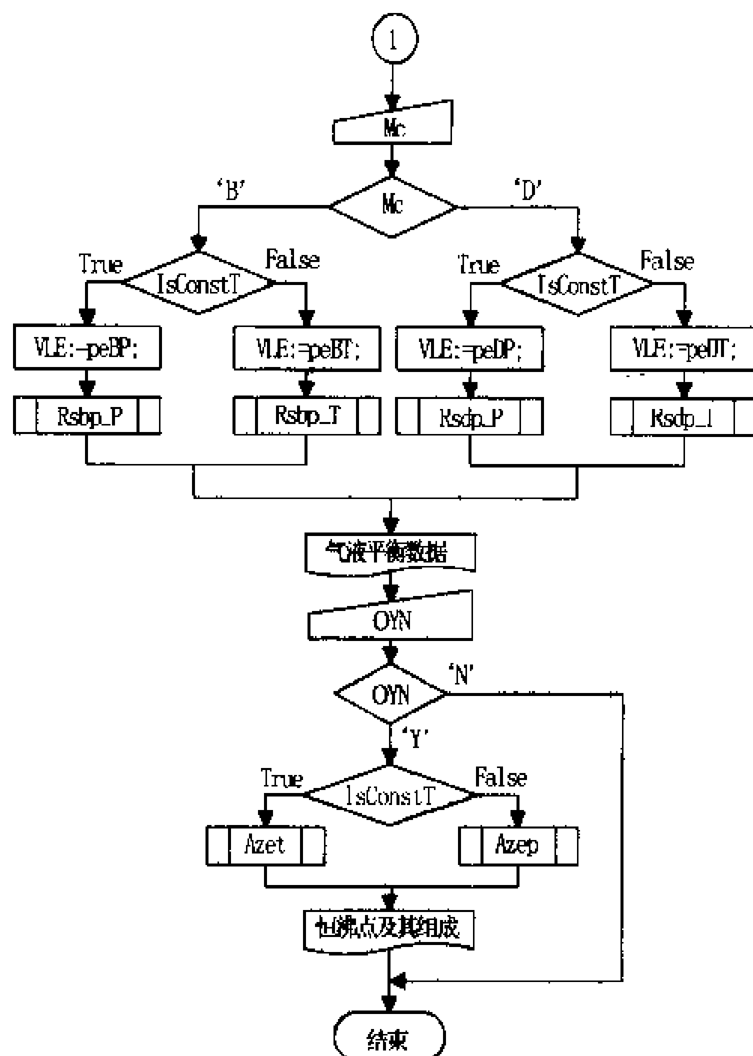


图2-25　活度因子关联式参数估计及气液平衡计算的主程序框图

2.泡点温度计算

理想溶液泡点温度计算时,采用式(2-44)为泡点方程,求解泡点方程采用了牛顿迭代法。而非理想溶液泡点温度的计算,采用式(2-45)作为泡点方程,在求解泡点方程时,对牛顿迭代法进行了适当的修正。这是因为选择适当的函数形式及自变量,可以改变函数与自变量的线性程度。显然泡点方程式(2-45)中函数 $f(T)$与变量 $1/T$ 的线性相关比式(2-44)中 $f(T)$ 与 T 的线性相关的程度要强。因此选用式(2-45)作为泡点方程,可使求解易于收敛,并能加快收敛速度。

根据泡点方程式(2-45),编制了计算泡点方程值的函数 Rsbpeq。框图见

图 2-26。由图可知,计算过程中需要调用过程 Gamma_2,计算活度因子 γ_1。

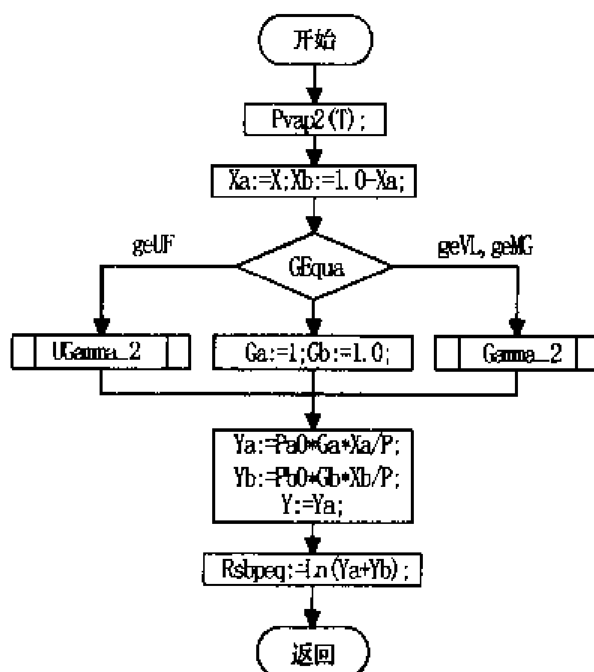


图 2-26 函数 Rsbpeq 的框图

函数 Rsbpeq 的功能参数表如下:

函 数 名	Rsbpeq
函数类型	Real
功　　能	计算泡点方程的函数值。
入口参数	a,b:Real,活度因子关联式的参数值。
	X:Real,液相组成。
	T:Real,平衡温度,K。
	P:Real,平衡压力,Pa。
出口参数	Y:Real,气相组成。
全程变量	Pvapa,Pvapb,Pvapc:Real(入)。
	Pa0,Pb0:Real(出)。
	GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。
调用过程	Gamma_2,UGamma_2。
调用函数	Pvap2。

求解泡点方程式(2-45)采用修正的牛顿迭代法。考虑到在一般情况下 K_i 是温度较为复杂的函数,函数 f 及导数 f' 的解析式较为复杂,这时可用函数的差商近似代替函数的导数,例如取温度间隔为 1K 时函数的差商值。将泡点方程函数值对变量 $1/T$ 作泰勒一级展开,

$$f(T)=f(T^{(r)})+\frac{f(T^{(r)}+1)-f(T^{(r)})}{\dfrac{1}{T^{(r)}+1}-\dfrac{1}{T^{(r)}}}\times\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^{(r)}}\right)$$

由上式可得修正后的牛顿迭代公式为：

$$\frac{1}{T^{(r+1)}}=\frac{1}{T^{(r)}}-\frac{f(T^{(r)})}{f(T^{(r)}+1)-f(T^{(r)})}\times\left(\frac{1}{T^{(r)}+1}-\frac{1}{T^{(r)}}\right)$$

记 $T=T^{(r+1)}$，$T_0=T^{(r)}$，$F_0=f(T^{(r)})$，$F_1=f(T^{(r)}+1)$，代入上式，并经整理可得：

$$T=\frac{T_0(F_1-F_0)}{F_1-\dfrac{T_0F_0}{(T_0+1)}}\tag{2.102}$$

上式即为修正的牛顿迭代法求解泡点温度的迭代公式。按上述方法编制了修正的牛顿迭代法求解泡点温度的过程 Newtons，过程框图见图 2－27。

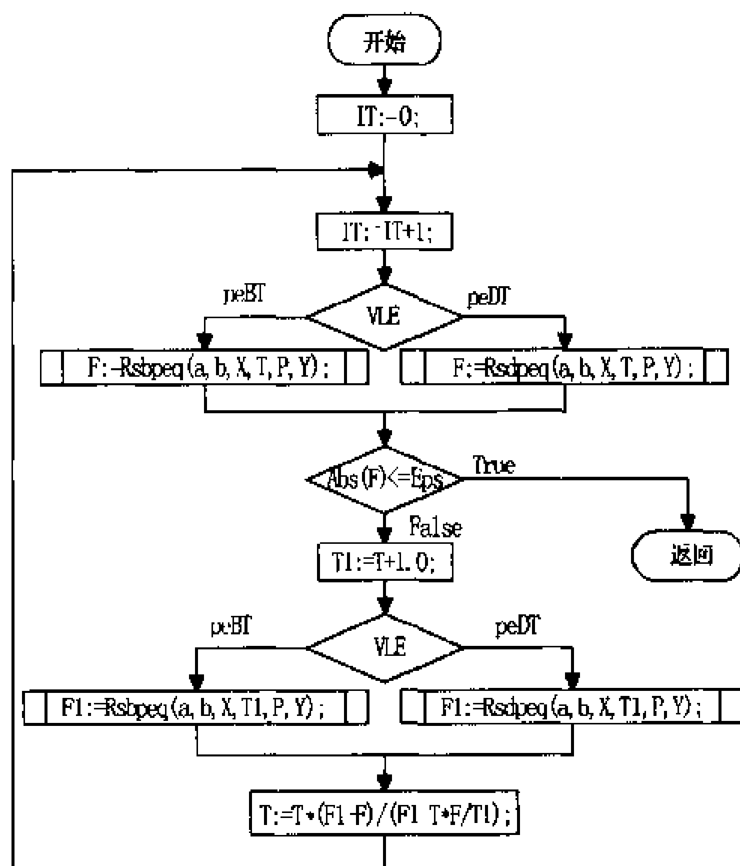


图 2－27　过程 Newtons 的框图

过程 Newtons 的功能参数表如下：

过 程 名　　Newtons

功　　能　修正的牛顿迭代法求解泡点或露点温度。

入口参数　VLE:PEType,控制参数,求解泡点温度取 peBT,求解露点温度取 peDT。

a,b:Real,活度因子关联式参数值。

X:Real,液相组成。

T:Real,温度的初值,K。

P:Real,压力,Pa。

Y:Real,气相组或。

Eps:Real,迭代精度,通常取 10^{-4}。

出口参数　T:Real,泡点或露点温度。

(peBT) Y:Real,气相组成。

(peDT) X:Real,液相组成。

调用函数　(peBT)Rsbpeq 或(peDT)Rsdpeq。

调用过程 Newtons 之前,需假定泡点温度的初值,可由以下公式计算:

$$T^{(0)} = T_A + x_A(T_B - T_A) \qquad (2.103)$$

式中 T_A、T_B 是纯组分 A、B 在系统压力下的沸点,可按式(2.12)计算,而溶液的泡点温度初值按液相组成的线性内插来求得。

对于恒压的二元气液平衡,利用实验数据拟合求取活度因子关联式参数后,使用这些参数值,并取系统压力及液相组成的实验值为已知,通过泡点温度及气相组成的计算,将温度及气相组成的计算值与对应的实验值进行比较,以均方根误差表示其偏差的程度。将上述计算编成过程 Rsbp_T,过程框图见图 2-28。由图可见,在过程 Rsbp_T 中要调用过程 Newtons 计算泡点温度。

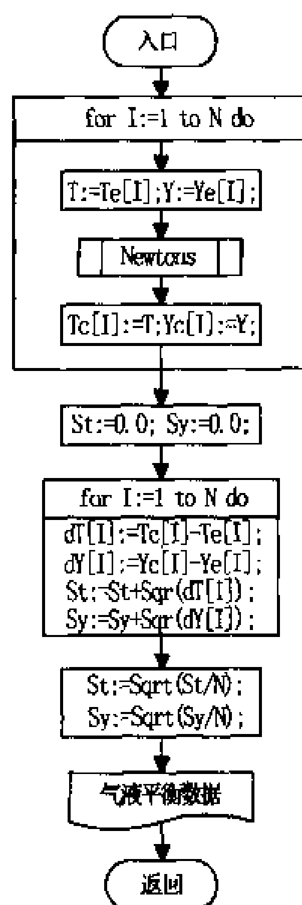


图 2-28　过程 Rsbp_T 的框图

过程 Rsbp_T 的功能参数表如下:

过 程 名　Rsbp_T

功　　能　非理想溶液泡点温度计算。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Te:ArrayN,温度的实验值,K。

Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。

Ye:ArrayN,气相组成的实验值。

a,b:Real,活度因子关联式的参数值。

Eps:Real,迭代精度,通常取10^{-4}。

出口参数　Tc:ArrayN,泡点温度的计算值,K。

Yc:ArrayN,气相组成的计算值。

dT:ArrayN,泡点温度的计算值与实验值的偏差,K。

dY:ArrayN,气相组成的计算值与实验值的偏差。

St:Real,泡点温度的均方根误差,K。

Sy:Real,气相组成的均方根误差。

调用过程　Newtons。

泡点温度计算的主程序框图参见图2-25,只要将图2-25接在图2-16的接点1处,在前面由实验数据关联得到活度因子关联式参数后,输入OYN='Y',由结点1处继续输入控制参数Mc,当Mc取'B'、IsConstT取False时,表示泡点温度计算,调用过程Rsbp_T,可计算得到各点的温度和气相组成、温度和气相组成的计算值与实验值的偏差,以及它们的均方根误差。打印结果后,输入OYN='N',程序转至结束。

3.露点压力计算

由相平衡常数K_i的表达式(2.42)可得

$$x_i = \frac{y_i p}{p_i^* \gamma_i} \tag{2.104}$$

根据液相组成的归一方程式(2.46),有

$$\sum_{i=1}^{M} \frac{y_i p}{p_i^* \gamma_i} = 1 \tag{2.105}$$

由上式可解得:

$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^{M} \frac{y_i}{p_i^* \gamma_i}} \tag{2.106}$$

由于活度因子是液相组成的函数,液相组成x_i是未知变量,需要对液相组成反复迭代,直到液相组成基本不变为止。考虑到更普遍的情况,可采用以下迭代公式:

$$p^{(r+1)} = p^{(r)} \Big/ \sum_{i=1}^{M} \frac{y_i}{K_i} \tag{2.107}$$

根据以上原理编制了非理想溶液露点压力计算过程 Rsdpep，过程框图见图 2－29。由图可见，首先需要设定压力及活度因子的初值，然后计算相平衡常数 K_i 和液相组成 x_i 以及露点方程的值，使用迭代式(2.107)计算新的压力 p。对液相组成进行圆整归一后，再调用过程 Gamma _ 2 计算活度因子，判断 $|\ln(\sum x_i)|$ 是否达到指定精度，如没有达到指定精度则要反复迭代，直到满足为止。

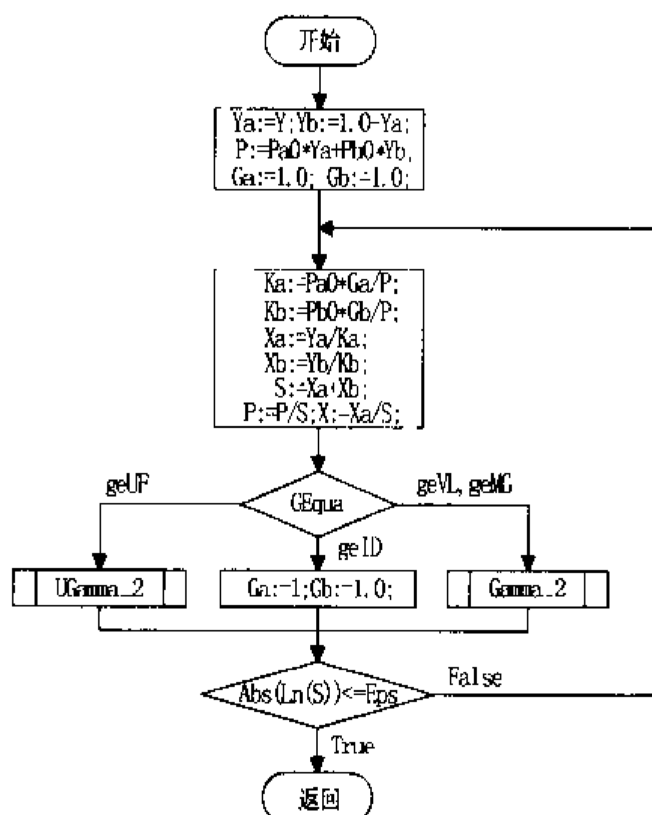


图 2－29　过程 Rsdpep 的框图

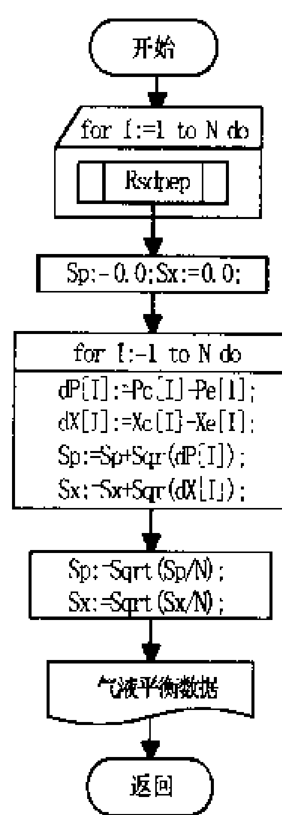


图 2－30　过程 Rsdp _ p 的框图

过程 Rsdpep 的功能参数表如下：

过 程 名　Rsdpep

功　　能　计算露点压力。

入口参数　a，b：Real，活度因子关联式参数值。

　　　　　Y：Real，气相组成。

　　　　　T：Real，温度，K。

出口参数　P：Real，露点压力，Pa。

　　　　　X：Real，液相组成。

　　　　　Eps：Real，迭代精度。

全程变量　GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。
　　　　　Pa0,Pb0:Real(出)。
调用过程　Gamma _ 2 或 UGamma _ 2。

对于恒温二元气液平衡,利用实验数据拟合求取活度因子关联式参数后,使用这些参数值,并取系统温度及气相组成的实验值为已知,可进行露点压力及液相组成的计算,将露点压力及液相组成的计算值与实验值进行比较,以均方根误差表示其偏差的程度。将上述计算编成过程 Rsdp _ p,过程框图见图 2 - 30。由图可见,在过程 Rsdp _ p 中需要调用过程 Rsdpep。

过程 Rsdp _ p 的功能参数表如下:

过 程 名　Rsdp _ p
功　　能　非理想溶液的露点压力计算。
入口参数　N:Byte,实验数据组数。
　　　　　Xe:ArrayN,液相组成的实验值。
　　　　　Te:ArrayN,温度的实验值,K。
　　　　　Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。
　　　　　Ye:ArrayN,气相组成的实验值。
　　　　　a,b:Real,活度因子关联式的参数值。
　　　　　Eps:Real,迭代精度,通常取 10^{-4}。
出口参数　Pc:ArrayN,露点压力的计算值,Pa。
　　　　　Xc:ArrayN,液相组成的计算值。
　　　　　dP:ArrayN,露点压力的计算值与实验值的偏差,Pa。
　　　　　dX:ArrayN,液相组成的计算值与实验值的偏差。
　　　　　Sp:Real,露点压力的均方根误差,Pa。
　　　　　Sx:Real,液相组成的均方根误差。
调用过程　Rsdpep

露点压力计算的主程序框图参见图 2 - 25,只要将图 2 - 25 接在图 2 - 16 的接点 1 处,在前面由实验数据关联得到活度因子关联式参数后,输入 OYN = ‘Y’,由结点 1 处继续输入控制参数 Mc,当 Mc 取‘D’、IsConstT 取 True 时,表示露点压力计算,调用过程 Rsdp _ P,可计算得到各点的压力和液相组成、压力和液相组成的计算值与实验值的偏差以及它们的均方根误差。打印结果后,输入 OYN = ‘N’,程序转至结束。

4. 露点温度计算

对非理想溶液露点温度计算,选用式(2.48)作为露点方程,即:

$$f(T)=\ln\sum_i x_i \tag{2.108}$$

液相组成 x_i 是未知变量，由相平衡常数式(2.42)可得，

$$x_i=\frac{y_i}{K_i}=\frac{y_i p}{y_i^* \gamma_i} \tag{2.109}$$

根据露点方程式(2.108)及式(2.109)，编制计算露点方程值的函数Rsdpeq，框图见图 2-31。由图可知，过程中需要调用过程 Pvap2 计算组分的蒸气压。由于活度因子是液相组成的函数，因此要给出液相组成的初值。然后调用过程 Gamma_2，计算活度因子 γ_i，再按式(2.109)计算新的液相组成及露点方程的函数值，并对液相组成圆整归一。在过程 Rsdpeq 中，要求露点方程的函数值在前后两次迭代中的变化达到指定的精度。否则，需要对液相组成反复迭代。

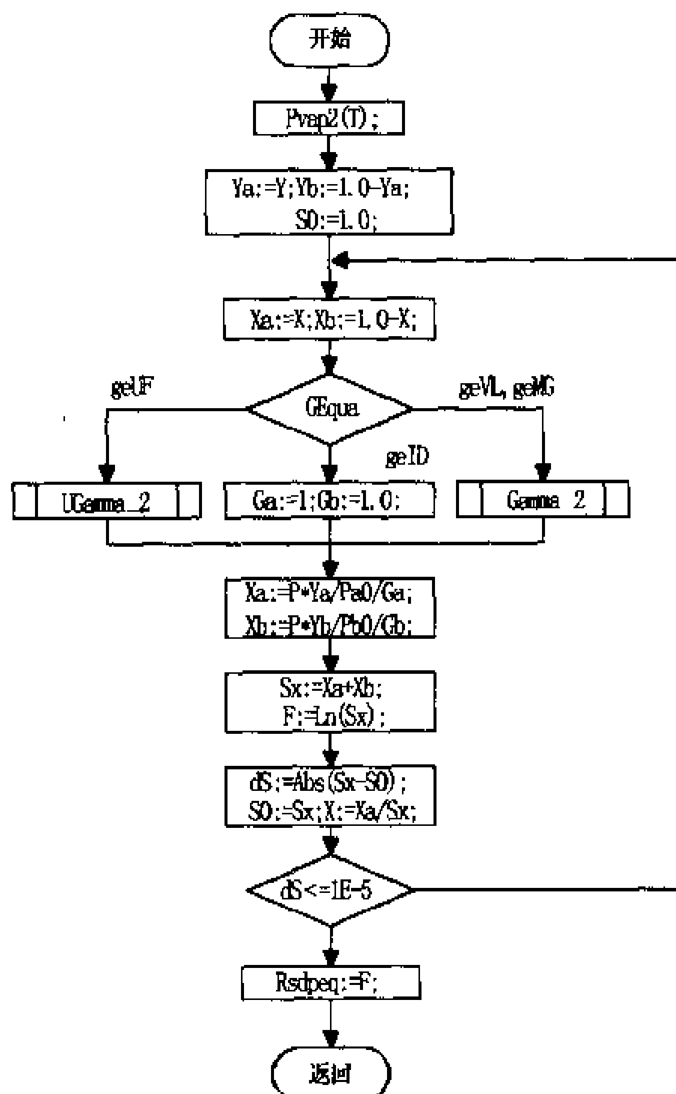


图 2-31 函数 Rsdpeq 的框图

函数 Rsdpeq 的功能参数表如下：

函 数 名　Rsdpeq

函数类型　Real

功　　能　计算露点方程的函数值。

入口参数　a,b:Real,活度因子关联式参数值。

X:Real,液相组成的初值。

T:Real,平衡温度,K。

P:Real,平衡压力,Pa。

Y:Real,气相组成。

出口参数　X:Real,液相组成。

全程变量　Pvapa,Pvapb,Pvapc:Real(入)。

Pa0,Pb0:Real。

GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。

调用过程　Gamma _ 2 或 UGamma _ 2。

调用函数　Pvap2。

在指定系统压力及气相组成的条件下,露点计算仍采用修正的牛顿迭代法求解露点方程,得到露点温度及液相组成。从过程 Newtons 的入口参数可知,入口参数 VLE 作为控制参数,求解露点温度时取值为 peDT,程序中会自动调用露点方程函数 Rsdpeq。

从过程 Rsdpeq 的入口参数知道:计算前要输入露点温度和液相组成的初值。初值的设定是否恰当,将影响露点计算中迭代的收敛速度与稳定性。下面介绍几种初值的设定方法,可供选择:

①以气液平衡实验数据中实验温度及液相组成作为初值;

②按理想溶液求解得到的露点温度及液相组成作为初值;

③温度的初值设为:

$$T^{(0)}=T_A+y_A(T_B-T_A) \tag{2.110}$$

式中 T_A、T_B 是纯组分 A、B 在系统压力下的沸点,可按式(2.12)计算。而溶液露点温度的初值按气相组成的线性内插来求得。液相组成的初值设为:

$$x_1^{(0)}=\frac{py_1}{p_1^*(T^{(0)})} \tag{2.111}$$

显然,在有实验数据时,应选用第一种方法,这样能保证迭代较快收敛。当没有实验数据时可采用后两种方法设定初值,对大多数系统能正常迭代并达到收敛;对少

数非理想性很强的系统,若迭代不能收敛,则需另外设定初值。

框图中对于温度及液相组成的初值按上面的第三种方法设定。若选用其他设定方法时,需要作相应的修改。

对于恒压的二元气液平衡,利用实验数据拟合求取活度因子关联式参数后,使用这些参数值,并取系统压力及气相组成的实验值为已知值,可进行露点温度及液相组成的计算,将温度及液相组成的计算值与对应的实验值进行比较,以均方根误差表示其偏差的程度。将上述计算编成过程 Rsdp _ T,过程框图见图 2-32。由图可见,在过程 Rsdp _ T 中要调用过程 Newtons 计算露点温度。

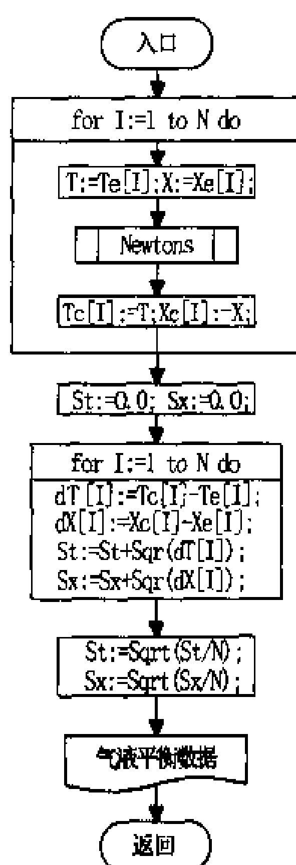


图 2-32 过程 Rsdp _ T 的框图

过程 Rsdp _ T 的功能参数表如下:

过 程 名　Rsdp _ T

功　　能　非理想溶液露点温度计算。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Te:ArrayN,温度的实验值,K。

Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。

Ye:ArrayN,气相组成的实验值。

a,b:Real,活度因子关联式参数值。

Eps:Real,迭代精度,通常取 10^{-4}。

出口参数　Tc:ArrayN,露点温度的计算值,K。

Xc:ArrayN,液相组成的计算值。

dT:ArrayN,露点温度的计算值与实验值的偏差,K。

dX:ArrayN,液相组成的计算值与实验值的偏差。

St:Real,露点温度的均方根误差,K。

Sx:Real,液相组成的均方根误差。

调用过程　Newtons。

露点温度计算的主程序框图参见图 2-25,只要将图 2-25 接在图 2-16 的接点 1 处,在前面由实验数据关联得到活度因子关联式参数后,输入 OYN='Y',由结点 1 处继续输入控制参数 Mc,当 Mc 取'D'、IsConstT 取 False 时,表示露点温度计算,调用过程 Rsdp _ T,可计算得到各点的温度和液相组成、温度和液相组成的计算值与实验值的偏差以及它们的均方根误差。打印结果后,输入 OYN='N',

程序转至结束。

5. 闪蒸计算

根据闪蒸计算原理、方法，结合二元非理想溶液的特点，编成了非理想溶液闪蒸计算过程 Rs_Flash，过程框图见图 2-33。由图可见，计算步骤与理想溶液闪蒸计算过程 Is_Flash 大致相同，在迭代过程中同样需对气化比 α 值进行修正，对气液相组成进行归一圆整。不同之处是系统为非理想溶液，具体来说：第一步是通过调用过程 Newtons，按非理想溶液分别计算泡点温度 T_b、露点温度 T_d，判断系统是否存在闪蒸，若存在闪蒸则由式(2.60)设定气化比 α 的初值，由式(2.61)设定液相组成 x_i 的初值；第二步用牛顿-拉夫森方法求解闪点方程式(2.57)，反复迭代求解得到 α，在迭代过程中利用辅助方程式(2.55)、(2.56)计算液相与气相组成 x_i、y_i。对于非理想溶液，相平衡常数 K_i 不仅与温度有关，还是液相组成的函数，迭代过程中相平衡常数 K_i 将随组成的变化而改变。因此，迭代过程采用二重循环，内层循环为 α-循环，在本循环中相平衡常数 K_i 作为常数保持不变；外层循环为 K-循环，在本循环中相平衡常数 K_i 不断更新，由返回的气液相组成重新计算。需调用过程 Gamma_2 计算活度因子 γ_i，进而计算相平衡常数 K_i。

过程 Rs_Flash 的功能参数表如下：

过 程 名	Rs_Flash
功　　能	非理想溶液闪蒸计算。
入口参数	T:Real，温度，K。
	P:压力，Pa。
	Z:进料组成。
	a，b:Real，活度因子关联式参数值。
	Eps:Real，迭代精度，通常取 10^{-4}。
出口参数	X:Real，液相组成。
	Y:Real，气相组成。
	Alf:Real，气化比。
全程变量	GEqua:GEType(入)，活度因子关联式的类型。
	Pa0，Pb0:Real(出)。
调用过程	Newtons，Gamma_2 或 UGamma_2。
调用函数	Pvap2。

二元非理想溶液闪蒸计算的主程序框图见图 2-34。由图可见，(1) 输入物质的特性：包括纯组分 A、B 的安托因常数，活度因子关联式模型 Mo，当 Mo='V'时表示取范拉尔模型，把 geVL 赋值给 GEqua；当 Mo='M'时表示取马古勒斯模型，

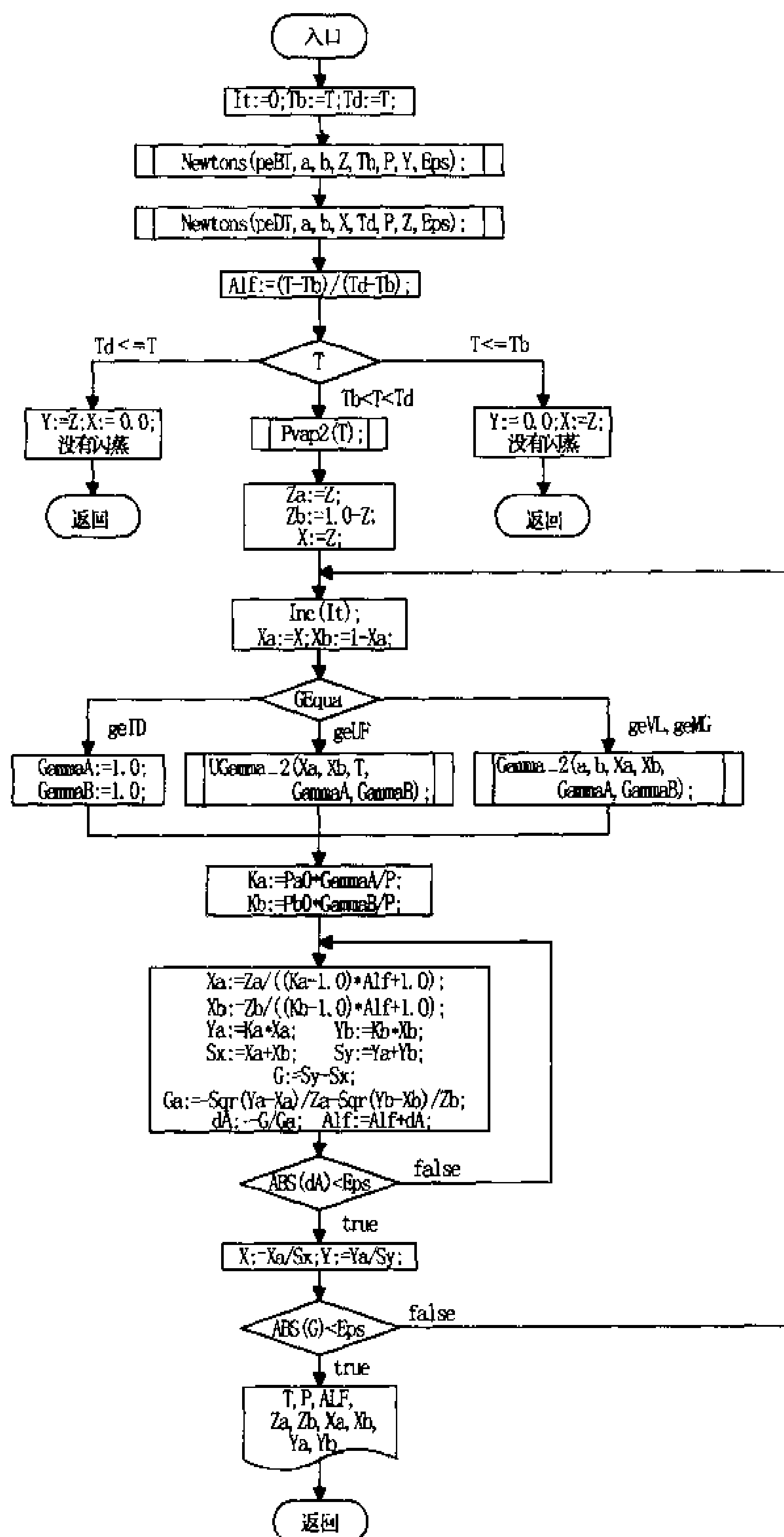


图 2-33 过程 Rs_Flash 的框图

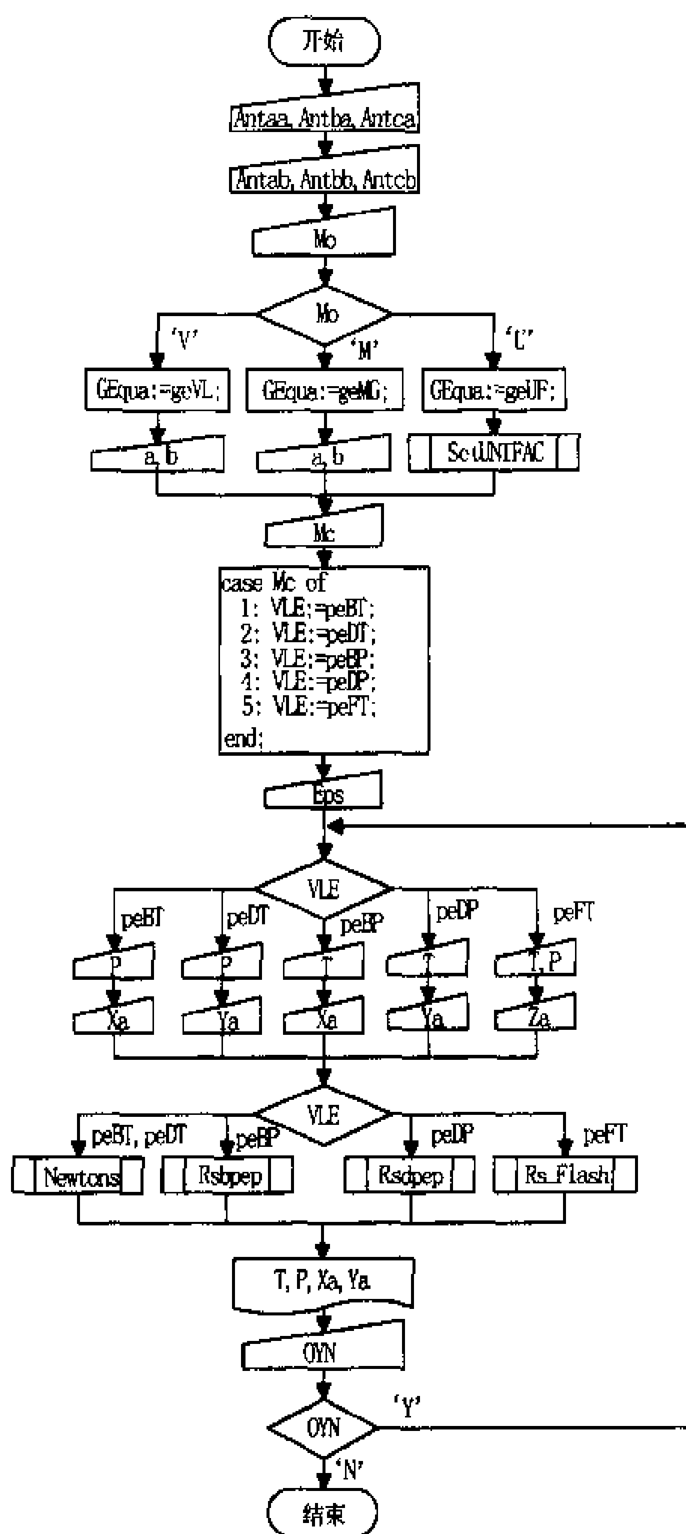


图 2-34　二元非理想溶液气液平衡计算的主程序框图

把 geMG 赋值给 GEqua。接着输入对应的模型参数 a、b。(2) 输入计算类型 Mc：对闪蒸计算 Mc 取 5，把 peFT 赋值给 VLE；输入迭代精度 Eps 的值。(3) 输入已

知条件:对闪蒸计算,输入温度T、压力P和进料组成Za。(4) 调用相应的求解过程进行气液平衡计算:对闪蒸计算,调用过程Rs _ Flash,可计算得到气、液相组成及气化比Alf。(5) 打印计算结果:打印结束后,输入OYN为'N'程序结束,若要继续计算,应输入OYN为'Y',转到(3)进行重新计算。

对二元非理想溶液,已知活度因子关联式参数后,可进行各种类型的气液平衡计算,主程序框图参见图2-34。由图可见,步骤(2)、(3)、(4)略有不同,只要根据不同的计算类型,按框图作相应的调整就可用于不同类型的气液平衡计算。

需要说明的是,该主程序框图还可用于其他活度因子关联式模型的相平衡计算。这时只要将步骤(1)中物质的特性参数作相应的调整,如框图中取Mo='U',即用UNIFAC基团加和法进行气液平衡计算,详见2.3.7。

2.3.4　恒沸点的判断与计算

当液相的非理想程度很大或两组分的沸点相近时,有些二元系统会有恒沸点存在。当条件变化时,例如压力或温度改变,恒沸点会移动,有的甚至会消失。

在恒沸状态时,气、液两相的组成相同,即$x_1=y_1, x_2=y_2$,因此恒沸溶液中各组分的活度因子可表示为:

$$\gamma_1 = p/p_1^* \tag{2.112}$$

$$\gamma_2 = p/p_2^*$$

其活度因子之比为

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^{az} = \left(\frac{p_2^*}{p_1^*}\right)^{az}$$

或用它们的对数形式

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^{az} = \ln\left(\frac{p_2^*}{p_1^*}\right)^{az} \tag{2.113}$$

式中上标az表示恒沸状态。

应用活度因子关联式,上式可用来判断二元系在指定条件下是否存在恒沸点。如果有恒沸点,则可进一步对上式求解得到恒沸点温度或压力及恒沸物的组成。

1. 等温二元系

由于温度已经确定,蒸气压之比p_2^*/p_1^*为常数。为了用式(2.113)判断二元系在指定条件下是否存在恒沸点,需先考察在溶液组成范围内$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$的变化情况。在无限稀释情况下,$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$的取值为:

$$\lim_{x_1\to 0}\left(\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = \ln\gamma_1^{\infty}$$

$$\lim_{x_1 \to 1}\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = -\ln \gamma_2^{\infty} \tag{2.114}$$

当用范拉尔或马古勒斯方程计算活度因子时，上两式变为：

$$\lim_{x_1 \to 0}\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = A \tag{2.115}$$

$$\lim_{x_1 \to 1}\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = -B$$

由于$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$是x_1的连续函数，在整个液相浓度范围内其值必从A连续变化到$-B$。因此，如果在系统温度下，$\ln(p_2^*/p_1^*)$落在二极限范围内，则必定存在恒沸点。因此，恒沸点存在的判据就是：

$$A > \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} > -B \quad \gamma_i > 1,\text{正偏差} \tag{2.116}$$

或

$$A < \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} < -B \quad \gamma_i < 1,\text{负偏差} \tag{2.117}$$

下面对以上判据略加变换，可求得对正、负偏差统一的判据，

令：

$$L_p = \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} \tag{2.118}$$

$$L_A = A - L_p \tag{2.119}$$

$$L_B = -B - L_p \tag{2.120}$$

则式(2.116)、(2.117)变为：

$$L_A > 0 > L_B \tag{2.121}$$

$$L_A < 0 < L_B \tag{2.122}$$

显然，以上二式可以合并为：

$$L_A \times L_B < 0 \tag{2.123}$$

因此对等温二元系，若上式成立，系统就存在恒沸点，由式(2.113)可建立下面方程，进一步求解，可得恒沸点的组成及压力：

$$f(x_1) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} \tag{2.124}$$

上式由于 T 已指定，$\ln(p_2^*/p_1^*)$为常数，γ_i 仅为 x_1 的函数，可用活度因子关联式计算，因此式(2.124)是关于 x_1 的一元方程，求解方程的零点，即可求得 x_1。求解式(2.124)采用弦截法，其迭代公式为：

$$x_1^{(r+1)}=x_1^{(r)}-f(x_1^{(r)})\times\frac{x_1^{(r)}-x_1^{(r-1)}}{f(x_1^{(r)})-f(x_1^{(r-1)})} \tag{2.125}$$

直到函数 $f(x_1)$的绝对值满足一定的精度为止。由此得到恒沸点压力及其组成为：

$$\begin{aligned} x_1^{az}&=x_1\\ y_1^{az}&=x_1\\ p^{az}&=\gamma_1 p_1^*=\gamma_2 p_2^* \end{aligned} \tag{2.126}$$

根据以上原理编写了计算等温系统恒沸点压力及其组成的函数 Azet，过程框图见图 2-35。由图可见，过程中要调用 Gamma_2 计算活度因子。调用函数 Azet 后，若等温下该二元系存在恒沸点，返回函数值为 True，否则为 False。

函数 Azet 的功能参数表如下：

函 数 名	Azet
函数类型	Boolean
功　　能	计算等温二元系的恒沸点压力及其组成。
入口参数	a，b：Real，活度因子关联式参数值。
	T：Real，温度，K。
	Eps：Real，迭代精度，通常取 10^{-4}。
出口参数	Xaze：Real，恒沸点组成。
	Paze：Real，恒沸点压力，Pa。
全程变量	Pa0，Pb0：Real(入)。
	GEqua：GEType(入)，活度因子关联式的类型。
调用过程	Gamma_2 或 UGamma_2。

2. 等压二元系

对于等压二元系，系统压力已指定，溶液的沸点随液相组成而变。显然，等压二元系的恒沸点计算要比等温二元系复杂得多。由于温度的变化，使 $\ln(p_2^*/p_1^*)$随液相组成的变化而变化。在二端无限稀释情况下取值是：

$$\lim_{x_1\to 0}\left(\ln\frac{p_2^*}{p_1^*}\right)=\ln\frac{p}{p_1^*(T_0)}=L_p \tag{2.127}$$

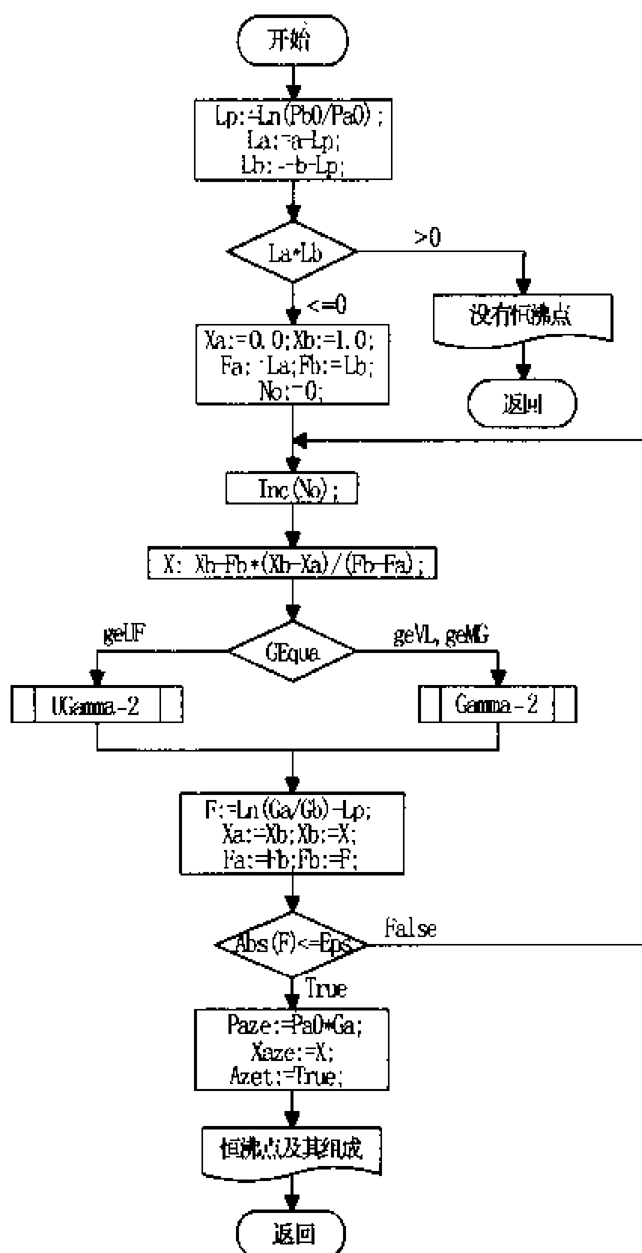


图 2-35　函数 Azet 的框图

$$\lim_{x_1 \to 1}\left(\ln \frac{p_2^*}{p_1^*}\right) = \ln \frac{p_2^*(T_1)}{p} = L_p \tag{2.128}$$

式中 T_0是 $x_1=0$,即纯组分 2 在系统压力下的沸点;T_1是 $x_1=1$,即纯组分 1 在系统压力下的沸点。恒沸点时,必须满足式(2.124)。将上面两式代入式(2.119)、(2.120)得:

$$\begin{aligned} L_A &= f(x_1)\big|_{x_1=0} \\ &= A - \ln p + \ln p_1^*(T_0) \end{aligned} \tag{2.129}$$

$$L_B = f(x_1)|_{x_1=1} = -B + \ln p - \ln p_2^*(T_1) \tag{2.130}$$

$f(x_1)$ 是一连续函数,在液相组成范围内从 L_A 连续变化到 L_B。对具有恒沸点的完全互溶二元系,$f(x_1)$将通过零值。而通过零点的必要条件是:

$$L_A \times L_B < 0 \tag{2.131}$$

这就是等压二元系是否存在恒沸点的判据。

满足上述条件,则存在恒沸点,可求解方程(2.124)的零点,确定恒沸点组成和温度,即在恒压下方程(2.124)是温度和组成的函数。由于温度为未知,因此在计算函数 $f(x_1)$时,必须先由 p、x_1,计算溶液的泡点温度,进而才能计算 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) - \ln(p_2^*/p_1^*)$。求解方程(2.124)仍用弦截法,计算泡点温度用修正的牛顿迭代法求解泡点方程。由弦截法解得 x_1 即为恒沸点组成,而最后一次迭代时的泡点温度计算值,即为恒沸点温度。这时

$$x_1^{az} = x_1 \\ y_1^{az} = x_1 \\ T^{az} = T(x_1^{az}) \tag{2.132}$$

由以上原理编写了计算恒压二元系恒沸点温度及组成的函数 Azep,过程框图见图 2-36。调用函数 Azep 后,若等压下该二元系存在恒沸点,返回函数值为 True,否则为 False。

函数 Azep 的功能参数表如下:

函 数 名	Azep
函数类型	Boolean
功　　能	计算等压二元系的恒沸点温度及组成。
入口参数	a,b:Real,活度因子关联式参数值。
	P:Real,压力,Pa。
	Eps:Real,迭代精度,通常取 10^{-4}。
出口参数	Xazc:Real,恒沸点组成。
	Taze:Real,恒沸点温度,K。
全程变量	Antaa,Antba,Antca,Antab,Antbb,Antcb:Real(入)。
	Pa0,Pb0:Real(入)。
	GEqua:GEType(入),活度因子关联式的类型。
调用过程	Newtons,Gamma_2 或 UGamma_2。

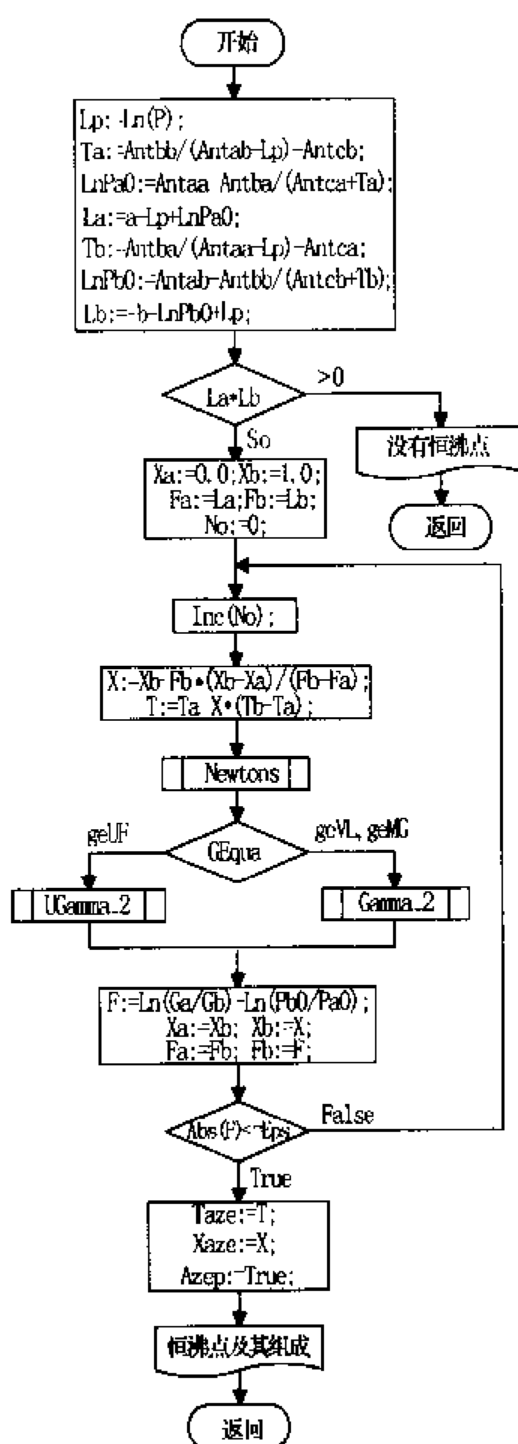


图 2-36　函数 Azep 的框图

二元系恒沸点计算的主程序框图见图 2-16 和图 2-25，由图可见：在进行气液平衡计算后，输入 OYN='Y'，恒温时调用函数 Azet 即可得到恒沸点压力及组成，恒压时调用函数 Azep 即可得到恒沸点温度及组成。

此外，二元系恒沸点的计算还可以在已知活度因子的条件下直接调用函数

Azep 或 Azet 计算恒沸点及其组成。这时它们都需要输入安托因常数(恒温时当蒸气压为未知时也需要输入,如已知该温度时的蒸气压,则可输入 Pa0,Pb0)、模型控制参数 Mo 及选定模型的活度因子关联式参数 A、B 的值及迭代精度。恒温时需要输入温度,恒压时需要输入压力;然后再调用函数 Azet 或 Azep 就可以计算得到恒沸点的压力或温度及其组成。

2.3.5 T、p、x、y 的相互推算

对有 K 个组分的系统,任一广延性质应该有 K 个偏摩尔量。根据吉布斯-杜亥姆方程,有:

$$\sum_{i=1}^{K} x_i \mathrm{d}X_i = \left(\frac{\partial X_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_{p,x} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{T,x} \mathrm{d}p \tag{2.133}$$

上式表明 K 个偏摩尔量 X 不是完全独立的,而是由上述形式的微分方程相互联系着。因此,当已知其中的 $K-1$ 个偏摩尔量时,利用吉布斯-杜亥姆方程可解出另一个偏摩尔量。

气液平衡时,由 T、p、x、y 的实验数据,可以计算得到活度因子 γ_i。由于 $\ln\gamma_i$ 相对于 nQ 是偏摩尔量与总体量的关系,因此各组分的活度因子之间必须满足吉布斯-杜亥姆方程。换言之,即 T、p、x、y 数据并不是完全独立的,它们之间可以进行相互推算。通常,气相组成在气液平衡实验中准确度最差,因此,由 T、p、x 推算 y 具有实际意义。下面介绍由 T、p、x 推算 y 的直接方法。

对于二元系,在恒温时对液相使用吉布斯-杜亥姆方程,将式(2.133)的 X 以吉氏函数代入,并利用$(\partial G/\partial p)_\mathrm{T} = V$,可得

$$x_1 \mathrm{d}\mu_1^\mathrm{L} + x_2 \mathrm{d}\mu_2^\mathrm{L} = V_\mathrm{m}^\mathrm{L} \mathrm{d}p \tag{2.134}$$

气液平衡时,$\mu_1^\mathrm{L} = \mu_1^\mathrm{V}$,$\mu_2^\mathrm{L} = \mu_2^\mathrm{V}$。在低压下 V_m^L 项很小可以略去,于是得到:

$$x_1 \mathrm{d}\mu_1^\mathrm{V} + x_2 \mathrm{d}\mu_2^\mathrm{V} = 0 \tag{2.135}$$

如蒸气可看作为理想气体,则将 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT\ln p$ 代入上式得

$$x_1 \mathrm{d}\ln p_1 + x_2 \mathrm{d}\ln p_2 = 0 \tag{2.136}$$

此式称为吉布斯-马古勒斯(Gibbs-Margules)方程。如以 $p_1 = py_1$,$p_2 = py_2$ 代入,并除以 $\mathrm{d}x_1$,可得:

$$\left(\frac{x_1}{y_1} - \frac{x_2}{y_2}\right)\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}x_1} + \frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_1} = 0 \tag{2.137}$$

重排上式可得

$$\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}x_1}=\left(\frac{y_1^2-y_1}{x_1-y_1}\right)+\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_1} \tag{2.138}$$

当由实验提供恒温下的 $p-x_1$ 数据时,则 p 与 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x_1$ 也是 x_1 的函数。因此,上式是 y_1 与 x_1 的一个微分方程,由 T、p、x 推算 y 的问题就变为对微分方程求解的问题。

不难看出式(2.138)的右端函数值,在液相组成的两个端点处是不定值。此外,当溶液有恒沸点时,在恒沸点处 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x_1=0$,$x_1-y_1=0$,右端函数值也是不定值。为了确定这些情况下 $\mathrm{d}y_1/\mathrm{d}x_1$ 的值,可以利用不定式的定值法则——洛比达法则,求得这些不定式的极限值。下面给出它们的结果:

$$\begin{cases}x_1=0\\ y_1=0\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}x_1}\right)_{x_1=0}=1+\left(\dfrac{1}{p}\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_1}\right)_{x_1=0}\end{cases} \tag{2.139}$$

$$\begin{cases}x_1=1\\ y_1=1\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}x_1}\right)_{x_1=1}=1-\left(\dfrac{1}{p}\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x_1}\right)_{x_1=1}\end{cases} \tag{2.140}$$

$$\begin{cases}x_1=x_1^{az}\\ y_1=x_1^{az}\\ \left(\dfrac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}x_1}\right)_{x_1=x_1^{az}}=\dfrac{1}{2}\left[1+\sqrt{1+4x_1^{az}(1+x_1^{az})\left(\dfrac{1}{p}\dfrac{\mathrm{d}^2p}{\mathrm{d}x_1^2}\right)_{x_1=x_1^{az}}}\right]\end{cases} \tag{2.141}$$

当采用数值积分法求解微分方程(2.138)时,上面三个关系式可以作为求解时的初值条件。通过对微分方程式(2.138)的稳定性及求解误差的有关分析,大量的计算实例表明,数值积分时应根据系统特点选取积分的方向。对于等温二元系,积分的方向应取压力升高的方向。例如,对于无恒沸点的系统,压力是单调变化的,若 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x_1>0$,积分应从 $x_1=0$ 开始,选取式(2.139)为初值条件,积分至另一端;若 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}x_1<0$,则从 $x_1=1$ 开始,选取式(2.140)为初值条件,反方向积分至另一端。对于有恒沸点的系统,若是正偏差系统,蒸气压在恒沸点处达到极大值,应分别从两个端点开始积分到恒沸点。若是负偏差系统,蒸气压在恒沸点处达到极小值,应选取式(2.141)为初值条件,从恒沸点处开始分别向两个端点积分。微分方

程的数值积分法可采用龙格-库塔法。

根据上述原理编制了过程 Integral,应用龙格-库塔法积分求解微分方程式(2.138),推算得到气相组成。过程 Integral 的框图见图 2-37。由图可见,在过程 Integral 中要调用过程 RK1。而在过程 RK1 中要调用函数 FdYdX,FdYdX 是用来计算微分方程的右端函数值,框图见图 2-38。过程 RK1 是用龙格-库塔法求解一阶微分方程的初值问题,其数值计算方法参见附录 6。

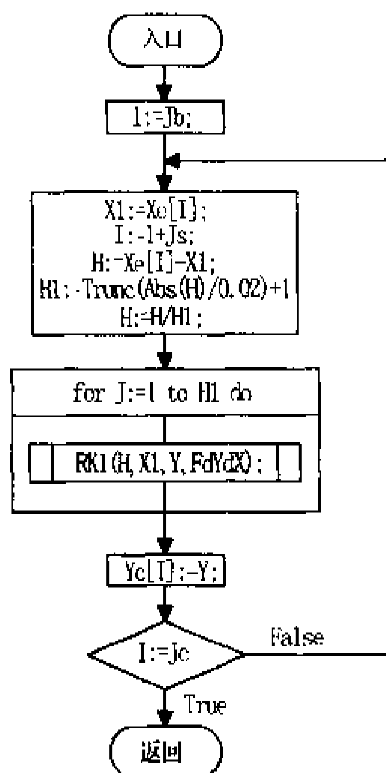


图 2-37 过程 Integral 的框图

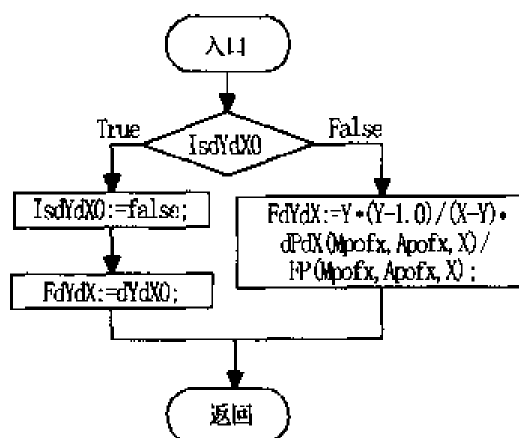


图 2-38 函数 FdYdX 的框图

过程 Integral 的功能参数表如下:

过 程 名　　Integral

功　　能　　应用龙格-库塔法积分求解微分方程,推算气相组成。

入口参数　　Jb,Jc,Js:Integer,积分的起点,终点,方向。

出口参数　　Y:Real,气相组成的推算值。

调用过程　　RK1。

调用函数　　FdYdX。

函数 FdYdX 的功能参数表如下:

函 数 名　　FdYdX

函数类型　　Real

功　　能　　计算微分方程右端函数值。

入口参数　X, Y: Real, 液相和气相组成。

单元变量　Mpofx: Byte。

dYdX0: Real。

Apofx: ArrayM。

IsdYdX0: Boolean。

调用函数　FP, dPdX。

前已提及,等温二元系中 p 和 dp/dx_1 都是 x_1 的函数。对于 $p-x_1$ 的实验数据,可用最小二乘法拟合得到以多项式表示的函数 $p=f(x_1)$,使用它可以计算任一液相组成时 p 和 dp/dx_1、d^2p/dx_1^2 的数值。因此编制了函数 FP, dPdX, dPdX2,分别用于计算压力方程的函数值、压力方程的一阶和二阶导数值。函数 FP、dPdX 和 dPdX2 的框图分别见图 2-39、图 2-40、图 2-41。

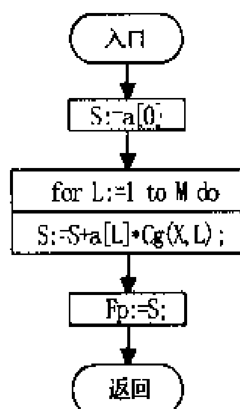


图 2-39　函数 FP 的框图

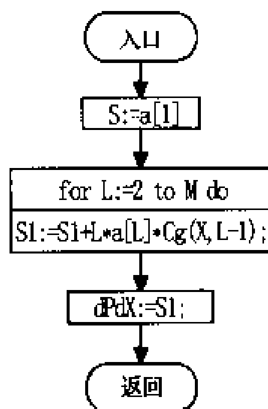


图 2-40　函数 dPdX 的框图

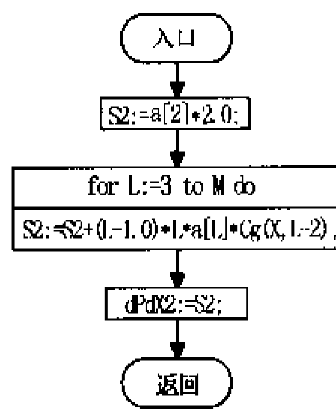


图 2-41　函数 dPdX2 的框图

函数 FP 的功能参数表如下:

函 数 名　FP

函数类型　Real

功　　能　计算压力方程的函数值。

入口参数　M: Byte, 拟合多项式的最高幂指数。

A: ArrayM, 拟合多项式的系数 a_j。

X: Real, 液相组成。

函数 dPdX 的功能参数表如下:

函 数 名　dPdX

函数类型　Real

功　　能　计算 dp/dx 的值。

入口参数　M: Byte, 拟合多项式的最高幂指数。

A:ArrayM,拟合多项式的系数 a_j。

X:Real,液相组成。

函数 dPdX2 的功能参数表如下:

函 数 名　dPdX2

函数类型　Real

功　　能　计算 d^2p/dx^2 的值。

入口参数　M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

A:ArrayM,拟合多项式的系数 a_j。

X:Real,液相组成。

根据上述原理和计算方法编制了由 T、p、x 推算 y 的过程 Xtpy,过程框图见图 2-42。由图可见,程序中首先对组成-压力的实验数据进行拟合,通过调用过程 Mlsq 得到拟合多项式 $p=f(x_1)$。再利用多项式计算两个端点的导数 dp/dx_1 值。由端点处导数的符号确定系统中压力随组成的变化关系,并根据系统的特点选取相应的积分起始点和方向,然后调用过程 Integral 应用龙格-库塔法积分求解微分方程式(2.138),从而推算得到实验点上气相组成。在过程 Xtpy 中还要调用函数 FP,dPdX,dPdX2,分别用于计算压力方程的函数值、压力方程的一阶和二阶导数值。

过程 Xtpy 的功能参数表如下:

过 程 名　Xtpy

功　　能　由 T、p、x 推算 y。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。

Xe:ArrayN,液相组成的实验值。

Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。

出口参数　Yc:ArrayN,气相组成的计算值。

Pc:ArrayN,压力的计算值,Pa。

RmsP:Real,压力的均方根误差。

单元变量　Mpofx:Byte。

dYdX0:Real。

Apofx:ArrayM。

IsdYdX0:Boolean。

调用过程　Mlsq,Integral。

调用函数　FP,dPdX,dPdX2。

对于等温二元系,使用压力和液相组成的实验数据推算气相组成的主程序框

图 2－42　过程 X1py 的框图

图见图 2-43。由图可见，首先需要输入数据组数 N 及实验数据 Xe[I]、Te[I]、Pe[I]、Ye[I]；取控制参数 Mc=1；输入拟合 $p-x$ 多项式的最高幂指数 M，然后调用过程 Xtpy，推算气相组成。特别需要指出，输入原始实验数据时，一定要有两端 $x_1=0$ 和 $x_1=1$ 时的数据。

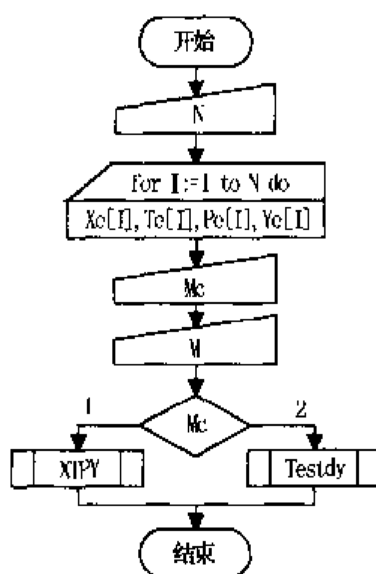


图 2-43 T、p、x 推算 y 及热力学一致性校验的主程序框图

2.3.6 气液平衡实验数据的热力学一致性校验

吉布斯-杜亥姆方程是研究系统的温度、压力和各相组成间相互依赖关系的基础。因此，当我们通过实验取得完整的 T、p、x、y 数据时，可以根据这些数据是否满足吉布斯-杜亥姆方程来校验它们的热力学一致性，也就是鉴定实验数据的质量。

早期使用的方法是海林通(Herington)发展的面积校验法，它根据活度因子表述的吉布斯-杜亥姆方程，对于二元系有

$$x_1\,\mathrm{d}\ln\gamma_1 + x_2\,\mathrm{d}\ln\gamma_2 = -\frac{H_\mathrm{m}^\mathrm{E}}{RT^2}\,\mathrm{d}T + \frac{V_\mathrm{m}^\mathrm{E}}{RT}\,\mathrm{d}p \tag{2.142}$$

式中 V_m^E 很小，可以忽略。对恒温数据，积分上式得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1\,\mathrm{d}\ln\gamma_1 + \int_{x_1=0}^{x_1=1} x_2\,\mathrm{d}\ln\gamma_2 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\,\mathrm{d}x_1 = 0 \tag{2.143}$$

上式表明，如以 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)-x_1$ 作图，在 $x_1=0\sim1$ 的区间内曲线所包面积应等于零。面积校验法是一种经验方法，简单易行。

另一种方法是范纳斯(Van Ness)等提出的 y 校验法，即利用上述的由 T、p、x 推算 y 的方法得到 y 的计算值，然后与 y 的实验值相比较。逐点计算 y 的实验值与计算值的偏差，

$$\Delta y_i = y_{i,\text{实验}} - y_{i,\text{计算}} \tag{2.144}$$

及

$$\Delta y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\Delta y_i^2}{N}} \tag{2.145}$$

热力学一致性校验的判据是

$$|\Delta y_i| \leqslant 0.01 \quad \text{或} \quad \Delta y \leqslant 0.01 \tag{2.146}$$

前者可作为逐点校验的标准,后者可作为数据整体校验的标准。y 校验法比面积校验法直观、灵敏。

根据以上原理,在由 T、p、x 推算 y 的基础上,编制了二元系气液平衡实验数据的热力学一致性校验的过程 TestdY,过程框图见图 2-44。由图可见,首先调用过程 Xtpy 进行 y 的推算,并逐点计算 y 的偏差以及 y 的均方根误差。然后用热力学一致性校验的判据式(2.146)判断校验是否通过,并打印校验结果。

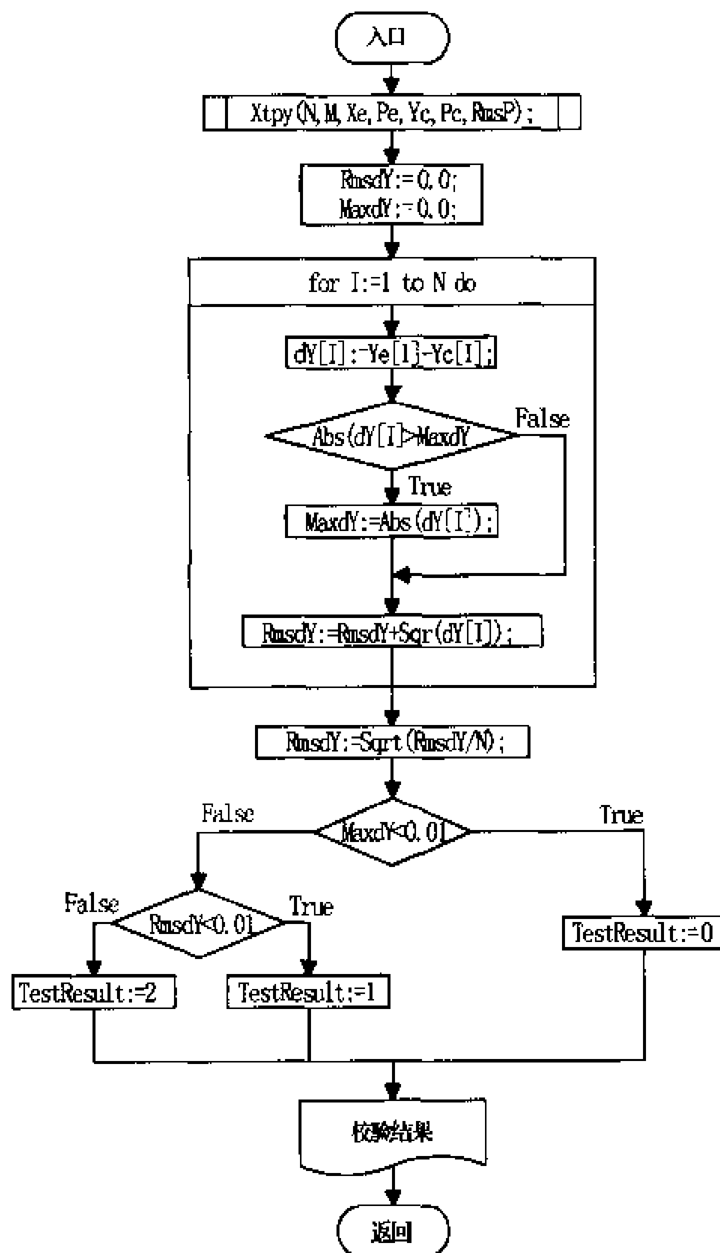


图 2-44　过程 TestdY 的框图

过程 TestdY 的功能参数表如下:

过 程 名　　TestdY

功　能　二元系气液平衡实验数据的热力学一致性校验。
入口参数　N:Byte,实验数据组数。
M:Byte,拟合多项式的最高幂指数。
Xe:ArrayN,液相组成的实验值。
Te:ArrayN,温度的实验值,K。
Pe:ArrayN,压力的实验值,Pa。
Ye:ArrayN,气相组成的实验值。
出口参数　Yc:ArrayN,气相组成的计算值。
dY:ArrayN,气相组成的实验值与计算值的偏差。
TestResult:Byte,热力学一致性校验的结果,0——通过;
1、2——不通过。
RmsdY:Real,气相组成的均方根误差。
MaxdY:Real,气相组成的实验值与计算值的最大偏差。
调用过程　Xtpy。

对于等温二元系气液平衡实验数据的热力学一致性校验的主程序计算框图见图2-43。首先需要输入数据组数N;输入实验数据Xe[I]、Te[I]、Pe[I]、Ye[I];取控制参数Mc=2;输入拟合 $p-x$ 多项式的最高幂指数M。然后调用过程TestdY,进行热力学一致性校验。

2.3.7 局部组成型活度因子关联式

2.3.1介绍了范拉尔方程及马古勒斯方程,本节将介绍局部组成型活度因子关联式。

局部组成概念的模型是一种半经验方法,通过对混合物的微观结构作某种简化,建立半经验的模型,将 Q 函数表达为 T、x_i 的函数,进一步推导得活度因子与 T、x_i 的关系式,即活度因子关联式。自从威尔逊(Wilson)在1964年首次提出局部组成概念为基础的 Q 函数模型及活度因子关联式后,相继发表了许多局部组成型方程,如威尔逊方程、NRTL方程、UNIQUAC方程以及与基团加和法相结合的UNIFAC方法。本节对局部组成型方程作简单的介绍,并用来预测多元系中组分的活度因子。

1.威尔逊方程

二元系威尔逊方程的 Q 函数可以用下式表示:

$$Q=\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{RT}=-x_1\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)-x_2\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1) \tag{2.147}$$

式中参数 Λ_{12}、Λ_{21}可由下式计算:

$$\Lambda_{12}=\frac{V_2^{\mathrm{L}}}{V_1^{\mathrm{L}}}\exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21}=\frac{V_1^{\mathrm{L}}}{V_2^{\mathrm{L}}}\exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right) \tag{2.148}$$

其中 V_1^{L}、V_2^{L} 为组分 1、2 的液体摩尔体积。由 Q 函数可以得到活度因子的表达式为,

$$\ln\gamma_1=-\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)+x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right)$$

$$\ln\gamma_2=-\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1)+x_1\left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}-\frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12}x_2+x_1}\right) \tag{2.149}$$

二元系的威尔逊方程是一个两参数方程,通常将 $(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$,$(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$作为随系统性质而异的特性参数。根据二元系的威尔逊方程,编制了用威尔逊方程计算二元系组分活度因子的过程 Wilson_2。

过程 Wilson_2 的功能参数表如下:

过 程 名　　Wilson_2

功　　能　　用威尔逊方程计算二元系组分的活度因子。

入口参数　　lam12, lam21: Real, 活度因子关联式参数 $(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$, $(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$。

Xa, Xb: Real, 液相组成。

T: Real, 温度, K。

VLa, VLb: Real, 组分的液相摩尔体积。

出口参数　　Ga, Gb: Real, 组分的活度因子。

多元系威尔逊方程的 Q 函数可以用下式表示:

$$Q=\frac{G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{RT}=-\sum_i x_i\ln\left(\sum_j x_j\Lambda_{ij}\right) \tag{2.150}$$

式中参数 Λ_{ij}可由下式计算:

$$\Lambda_{ij}=\frac{V_j^{\mathrm{L}}}{V_i^{\mathrm{L}}}\exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right) \tag{2.151}$$

由 Q 函数可以得到计算活度因子的通式为,

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_j x_j\Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_k \frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_j x_j\Lambda_{kj}} \tag{2.152}$$

对含有 M 个组分的多元系共有 $M(M-1)/2$ 种二元组合，因此威尔逊参数应有 $M(M-1)$个。这些参数均可由相应的各对二元系数据来确定，然后便能求出多元系的活度因子。根据多元系的威尔逊方程，编制了用威尔逊方程计算多元系组分活度因子的过程 Wilson。

过程 Wilson 的功能参数表如下：

过 程 名　Wilson

功　　能　用威尔逊方程计算多元系组分的活度因子。

入口参数　M:Byte，组分数。

　　　　　lam:ArrayMM，活度因子关联式参数$(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})/R$。

　　　　　X:ArrayM，液相组成。

　　　　　T:Real，温度，K。

　　　　　VL:ArrayM，液相摩尔体积。

出口参数　Ga:ArrayM，组分的活度因子。

2. NRTL 方程

二元系 NRTL 方程的 Q 函数可以用下式表示：

$$Q = x_1x_2\left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right) \tag{2.153}$$

式中参数 τ_{12}、τ_{21}可由下式计算：

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \tag{2.154}$$

其中参数 G_{12}、G_{21}可由下式计算：

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \tag{2.155}$$

由 Q 函数可以得到活度因子的表达式为：

$$\ln\gamma_1 = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2}\right]$$
$$\ln\gamma_2 = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}\right] \tag{2.156}$$

二元系的 NRTL 方程是一个三参数方程,通常将 $\Delta g_{12}/R$,$\Delta g_{21}/R$ 与 α_{12} 作为随系统性质而异的特性参数。

根据二元系的 NRTL 方程,编制了用 NRTL 方程计算二元系组分活度因子的过程 NRTL_2。

过程 NRTL_2 的功能参数表如下:

过 程 名　NRTL_2

功　　能　用 NRTL 方程计算二元系组分的活度因子。

入口参数　Deltag12,Deltag21:Real,活度因子关联式参数 $\Delta g_{12}/R$,$\Delta g_{21}/R$。

Alpha:Real,活度因子关联式参数 α_{12}。

Xa,Xb:Real,液相组成。

T:Real,温度,K。

出口参数　Ga,Gb:Real,组分的活度因子。

多元系 NRTL 方程的 Q 函数可以用下式表示:

$$Q = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_j G_{ji}x_j} \tag{2.157}$$

式中参数 τ_{ij}、G_{ij} 可由下式计算:

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \tag{2.158}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \tag{2.159}$$

其中 $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$。由 Q 函数可以得到计算活度因子的通式为

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_k G_{ki}x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj}x_k}\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj}G_{kj}x_k}{\sum_k G_{kj}x_k}\right) \tag{2.160}$$

同样,对多元系 NRTL 方程的参数均可由各对二元系数据来确定,然后便能求出多元系的活度因子。根据多元系的 NRTL 方程,编制了用 NRTL 方程计算多

元系组分的活度因子的过程 NRTL。

过程 NRTL 的功能参数表如下：

过 程 名	NRTL
功　　能	用 NRTL 方程计算多元系组分的活度因子。
入口参数	M:Byte,组分数。
	Deltag:ArrayMM,活度因子关联式参数 $\Delta g_{ij}/R$。
	Alpha:ArrayMM,活度因子关联式参数 α_{ij}。
	X:ArrayM,液相组成。
	T:Real,温度,K。
出口参数	Ga:ArrayM,组分的活度因子。

3. UNIQUAC 方程

二元系 UNIQUAC 方程的 Q 函数可以用下式表示：

$$Q = Q^{C} + Q^{R} \tag{2.161}$$

式中组合项 Q^{C}、剩余项 Q^{R} 可由下式计算：

$$Q^{C} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2}\left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \tag{2.162}$$

$$Q^{R} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \tag{2.163}$$

式中配位数 $z = 10$，θ 为面积分数、ϕ 为体积分数，可由下式计算：

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \tag{2.164}$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \tag{2.165}$$

其中 q、r——纯组分的面积和体积参数。参数 τ_{12}、τ_{21} 可由下式计算：

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \qquad \tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \tag{2.166}$$

由 Q 函数可以得到活度因子的表达式为，

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{C} + \ln \gamma_i^{R} \tag{2.167}$$

$$\ln \gamma_1^{C}=\ln \frac{\phi_1}{x_1}+\frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1}+\phi_2\left(l_1-\frac{r_1}{r_2} l_2\right) \tag{2.168}$$

$$\ln \gamma_1^{R}=-q_1 \ln(\theta_1+\theta_2\tau_{21})+\theta_2 q_1\left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1+\theta_2\tau_{21}}-\frac{\tau_{12}}{\theta_2+\theta_1\tau_{12}}\right) \tag{2.169}$$

式中参数 l_i 可由下式计算：

$$l_i=\frac{z}{2}(r_i-q_i)-(r_i-1) \tag{2.170}$$

UNIQUAC方程的参数有两类：一类是纯物质的参数 r_i 和 q_i，另一类是分子对的相互作用参数 $\Delta u_{12}/R$、$\Delta u_{21}/R$，这是两个待定的二元特性参数，必须根据相平衡实验数据求得。

根据二元系的UNIQUAC方程，编制了用UNIQUAC方程计算二元系组分的活度因子的过程 Uniquac _ 2。在过程 Uniquac _ 2 需调用过程 Uniquac _ 2C、Uniquac _ 2R，过程 Uniquac _ 2C、Uniquac _ 2R 分别按式(2.168)、(2.169) 计算二元系的组合项与剩余项的活度因子。

过程 Uniquac _ 2 的功能参数表如下：

过 程 名　　Uniquac _ 2

功　　能　　用UNIQUAC方程计算二元系组分的活度因子。

入口参数　　ra，rb：Real，组分的面积参数。

qa，qb：Real，组分的体积参数。

Deltau12，Deltau21：Real，活度因子关联式参数 $\Delta u_{12}/R$，$\Delta u_{21}/R$。

Xa，Xb：Real，液相组成。

T：Real，温度，K。

出口参数　　Ga，Gb：Real，组分的活度因子。

调用过程　　Uniquac _ 2C，Uniquac _ 2R。

多元系UNIQUAC方程的 Q 函数可以用下式表示：

$$Q^{C}=\sum_i x_i \ln\frac{\phi_i}{x_i}+\frac{z}{2}\sum_i q_i x_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i} \tag{2.171}$$

$$Q^{R}=-\sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) \tag{2.172}$$

式中参数 θ_i、ϕ_i 可由下式计算：

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{2.173}$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{2.174}$$

参数 τ_{ij} 可由下式计算：

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \tag{2.175}$$

由 Q 函数可以得到计算活度因子的通式为，

$$\ln \gamma_i^{\mathrm{C}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{2.176}$$

$$\ln \gamma_i^{\mathrm{R}} = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}\right] \tag{2.177}$$

同样，对多元系的 UNIQUAC 方程的参数中分子对的相互作用参数均可由各对二元系数据来确定，然后便能求出多元系的活度因子。根据多元系 UNIQUAC 方程，编制了用 UNIQUAC 方程计算多元系组分的活度因子的过程 Uniquac。在过程 Uniquac 中需调用过程 UniquacC、UniquacR，过程 UniquacC、UniquacR 分别按式(2.176)、(2.177) 计算多元系的组合项与剩余项的活度因子。

过程 Uniquac 的功能参数表如下：

过 程 名	Uniquac
功　　能	用 UNIQUAC 方程计算多元系组分的活度因子。
入口参数	M:Byte，组分数。
	r:ArrayM，面积参数。
	q:ArrayM，体积参数。
	Deltau:ArrayMM，活度因子关联式参数 $\Delta u_{ij}/R$。
	X:ArrayM，液相组成。
	T:Real，温度，K。
出口参数	Ga:ArrayM，组分的活度因子。
调用过程	UniquacC，UniquacR。

上述三种局部组成型活度因子关联式中对每一个 $i-j$ 二元系，包含若干随系统性质而异的特性参数。关联式可用来关联二元系的活度因子，用少量实验数据求得二元系的特性参数后，可进行任意内插或适当外推。局部组成型活度因子关

联式的最大优点是可以仅用二元系的参数来预测多元系中组分的活度因子。它们的适用性很强,能用于非理想程度较高的系统,特别是醇-烃混合物。其中威尔逊方程不能预测相的分层,因此不能用于部分互溶系统,而 NRTL 及 UNIQUAC 方程可用于气液平衡和液液平衡。目前在工程计算中,主要应用局部组成型活度因子关联式。

某些气液平衡数据集收集了大量二元系气液平衡数据,有的还给出了局部组成型方程的二元特性参数。使用已知的特性参数,调用上述局部组成型方程活度因子的计算过程,可用来计算二元系中组分的活度因子,预测多元系中组分的活度因子。

2.3.8 UNIFAC 方法

Fredenslund 等于 1975 年将基团加和概念应用于上述的 UNIQUAC 模型,发展为 UNIFAC 方法。在本方法中,Fredenslund 引用 UNIQUAC 模型的基本形式,将活度因子表示成两个部分:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{C} + \ln \gamma_i^{R} \tag{2.178}$$

其中 γ_i^C 为反映分子大小和形状影响的组合活度因子,而 γ_i^R 为反映分子间相互作用影响的剩余活度因子。组合活度因子直接采用 UNIQUAC 方程活度因子的组合部分

$$\ln \gamma_i^{C} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \tag{2.179}$$

式中

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{2.180}$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{2.181}$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{2.182}$$

式中包含纯物质的参数 r_i 和 q_i,可由基团的体积参数 R_k 和面积参数 Q_k 的加和来计算。

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{2.183}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{2.184}$$

式中 $\nu_k^{(i)}$ 为组分 i 中基团 k 的个数；R_k 和 Q_k 可由各基团的范德华体积 V_{Wk} 和表面积 A_{Wk} 数据由下式计算：

$$R_k = \frac{V_{Wk}}{15.17} \tag{2.185}$$

$$Q_k = \frac{A_{Wk}}{2.5 \times 10^9} \tag{2.186}$$

R_k 和 Q_k 分别表示 V_{Wk} 和 A_{Wk} 同相应标准值之比，因此均为无因次变量。

该法将 UNIQUAC 方程中计算剩余活度因子的公式修改为

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \tag{2.187}$$

式中：Γ_k——基团 k 的剩余活度因子；$\Gamma_k^{(i)}$——基团 k 在仅含 i 组分分子的“参考”溶液中的剩余活度因子。

Γ_k 的计算公式其形式和 UNIQUAC 方程中计算剩余活度因子的公式完全相同，只是对其中各项改用相应的基团参数来取代，即

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \tag{2.188}$$

式中 θ_j 为基团 j 的面积分数，定义为

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{2.189}$$

上式中 X_n 为基团 n 在溶液中的基团分数。如基团 j 在溶液中的基团分数 X_j，定义为

$$X_j = \frac{\sum_i \nu_j^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k \nu_k^{(i)} x_i} \tag{2.190}$$

式中 x_i 为溶液中 i 组分的分子分数。

参数 Ψ_{mn} 的定义如下：

$$\Psi_{mn} = \exp\left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp\left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \tag{2.191}$$

其中 a_{mn} 为基团 $m-n$ 间的相互作用能量参数，单位为 K。

UNIFAC 法是基团加和方法，可以利用基团参数预测二元和多元系组分的活

度因子。UNIFAC基团加和法中有46个主基团,89个次基团。UNIFAC基团参数已经收录在UNIFAC基团数据库ufrq.dat和ufa.dat文件中。ufrq.dat数据文件中,每种基团作为一条记录,每条记录包含基团,主、次基团种类及基团参数,其中有基团体积参数R_k、基团面积参数Q_k和基团的相对质量M。

UNIFAC基团数据库ufrq.dat中记录的定义如下:

```
CRQ = record
  IDGP: Byte;
  GNAME, GNAME0: O10;
  Rk, Qk, M: Real;
end;
```

ufrq.dat是由上述定义的记录所组成的类型文件。

另一个UNIFAC基团数据文件ufa.dat是实数型文件,依次存放基团间的相互作用能量参数a_{mn}。附录5中的UNIFAC基团索引表列出了UNIFAC法的46个主基团序号及基团,89个次基团序号及基团。

使用UNIFAC基团加和法估算活度因子时,首先必须按UNIFAC基团划分规定对物质进行基团拆分,得到物质中基团的种数ANG、每种基团序号及其数目,然后就可按式(2.182)~(2.184)计算得到纯物质参数l_i, r_i, q_i及一些中间参数。由此编写了过程GetUnifac,调用GetUnifac过程,首先从数据库中读入UNIFAC法的基团参数值,包括基团体积参数R_k、基团面积参数Q_k和基团间的相互作用能量参数a_{mn},随后进行有关的参数计算,并把这些信息存放在单元变量中,供UNIFAC基团加和法估算活度因子时使用。

过程GetUnifac的功能参数表如下:

过 程 名	GetUnifac
功　　能	从数据库中读入UNIFAC法的基团值,计算有关参数。
入口参数	ANG:Byte,基团种数。
	ANK:Byte,组分数。
	AING:IArrayM,基团序号。
	AIKG:IArrayMM,组分中的基团及其数目。
单元变量	NK, NG:Byte;
	ING:IArrayM;
	IKG:IArrayMM;
	A, TH:ArrayMM;
	R, Q, UR, UQ, UL:ArrayM。

上表中单元变量为单元Basedata中的单元变量,存放UNIFAC的有关参数,说

明详见附录1。

表中入口参数AING被定义为IArrayM类型变量,是个整数型的一维数组,其元素依次存放各基团的序号。

表中入口参数AIKG被定义为IArrayMM类型变量,是个整数型的二维数组,每一行对应一种物质;依次存放对应基团的数目。换言之,入口参数AING与AIKG就是物质基团拆分的信息。

过程GetUnifac不设出口参数,而是将有关信息存放在单元变量中,供UNIFAC基团加和法估算活度因子时使用。

例如,对丙酮-水二元系按UNIFAC基团划分规定进行基团拆分,得到系统中基团的种数是3,基团是CH_3、CH_3CO、H_2O,每种基团序号分别是1、19、17,丙酮对应的基团数目是1、1、0,水对应的基团数目是0、0、1。因此,过程GetUnifac的入口参数的取值为:ANG = 3,ANK = 2,AING = {1,19,17},AIKG = {{1,1,0},{0,0,1}}。

有了物质的UNIFAC基团的参数值及有关参数后,就可按式(2.179)及有关公式计算得到组分的组合活度因子,按式(2.187)及有关公式计算得到组分的剩余活度因子。现将UNIFAC法计算组分的组合活度因子编制为过程Gcom,计算组分的剩余活度因子编制为过程Gres。

过程Gcom的功能参数表如下:

过 程 名	Gcom
功　　能	UNIFAC法计算组分的组合活度因子。
入口参数	X:ArrayM,液相组成。
出口参数	GAC:ArrayM,组合活度因子。
单元变量	NK, NG:Byte;
	ING:IArrayM;
	IKG:IArrayMM;
	A, TH:ArrayMM;
	R, Q, UR, UQ, UL:ArrayM。

过程Gres的功能参数表如下:

过 程 名	Gres
功　　能	UNIFAC法计算组分的剩余活度因子。
入口参数	T:Real,温度,K。
出口参数	GAR:ArrayM,剩余活度因子。
单元变量	NK, NG:Byte;
	ING:IArrayM;

IKG: IArrayMM;

A, TH: ArrayMM;

R, Q, UR, UQ, UL: ArrayM。

有了组分的组合活度因子与剩余活度因子后,就可按式(2.178)计算得到组分的活度因子。现编制了 UNIFAC 法计算组分的活度因子的过程 UGamma_2 和 UGamma,分别用于二元系与多元系的活度因子计算,过程 UGamma_2 和 UGamma 的框图见图2-45,图2-46。在过程 UGamma_2、UGamma 中都需调用过程 Gcom、Gres。

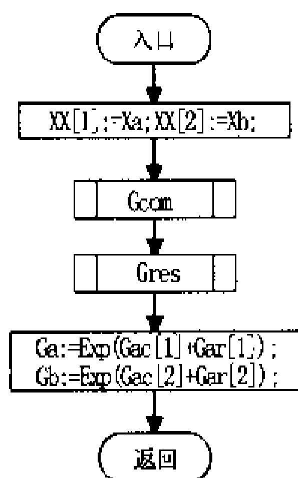


图2-45 过程 UGamma_2 的框图

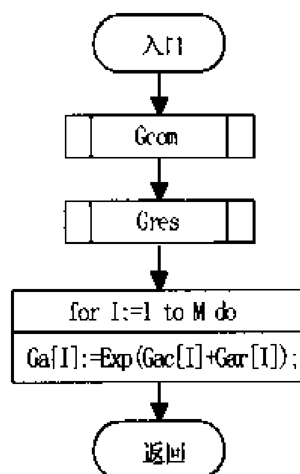


图2-46 过程 UGamma 的框图

过程 UGamma_2 的功能参数表如下:

过 程 名 UGamma_2

功 能 UNIFAC 法计算二元系组分的活度因子。

入口参数 Xa, Xb: Real,液相组成。

T: Real,温度,K。

出口参数 Ga, Gb: Real,组分的活度因子。

调用过程 Gcom, Gres。

过程 UGamma 的功能参数表如下:

过 程 名 UGamma

功 能 UNIFAC 法计算多元系组分的活度因子。

入口参数 M: Byte,组分数。

X: ArrayM,液相组成。

T: Real,温度,K。

出口参数 Ga: ArrayM,组分的活度因子。

调用过程 Gcom, Gres。

如上所述,要用UNIFAC法预测活度因子时,需要将物质拆分成基团。同样,可对一些物质预先进行基团拆分,建立数据文件,供需要时使用。如对88种链烷烃进行基团拆分后,将这些物质的UNIFAC基团信息数据建立为数据文件Group.txt,这是个文本文件,每行对应一种物质,包含物质序号、物质中基团的种数M、每种基团序号及其数目。为了从数据文件中取出物质的UNIFAC基团信息,调用GetGroup过程,可从数据库读入链烷烃的UNIFAC基团信息。

将UNIFAC基团信息数据建立数据文件Group.txt的方法,以及过程GetGroup的功能参数表见第1章中Joback法的有关部分。其中过程GetGroup可同时供Joback法和UNIFAC法使用。

用UNIFAC法进行二元系气液平衡计算参见图2-34二元非理想溶液气液平衡计算主程序框图。由图可见,只要将步骤(1)中物质的特性参数作相应的调整,取Mo = 'U',表示用UNIFAC基团加和法进行气液平衡计算,将geUF赋值给GEqua,调用SetUNIFAC,从数据库中读入UNIFAC法的基团的值,计算有关参数。在步骤(4)中调用相应的求解过程进行气液平衡计算时,涉及过程Rsbpep、Rsdpep,函数Rsbpeq、Rsdpeq,过程Rs_Flash。当GEqua = geUF时,上述过程会自动调用UGamma_2采用UNIFAC法计算组分的活度因子。

在上述计算中涉及调用过程SetUNIFAC,过程SetUNIFAC的功能是读入基团种数NG、基团序号ING、各组分中各种基团的基团数目IKG,并调用GetUNIFAC从数据库中读入UNIFAC法的基团值,然后计算有关参数。

针对UNIFAC法的特点,下面介绍多元系的泡点温度、露点温度与闪蒸计算。

1.泡点温度计算

根据泡点方程式(2.45),编制了使用UNIFAC法计算多元系泡点方程值的函数Usbpeq,框图见图2-47。由图可知,过程中计算各组分的蒸气压,然后调用过程UGamma,计算活度因子γ_i,进而求得各组分的相平衡常数及气相组成,最后计算泡点方程的函数值。

函数Usbpeq的功能参数表如下:

函 数 名　Usbpeq

类　　型　Real

功　　能　计算泡点方程的函数值(UNIFAC法)。

入口参数　M:Byte,组分数。

P:Real,平衡压力,Pa。

T:Real,平衡温度,K。

X:ArrayM,液相组成。

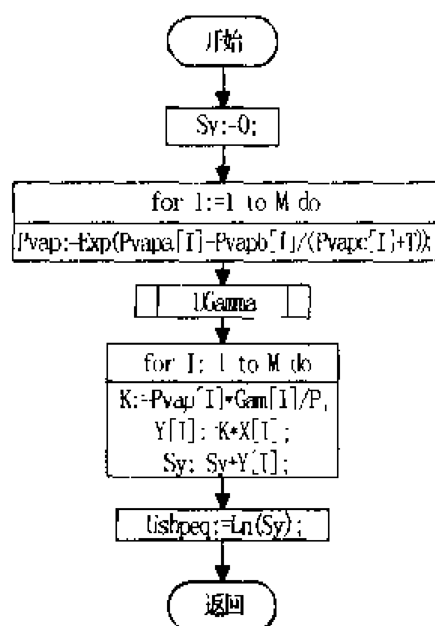


图 2-47　函数 Usbpeq 的框图

出口参数　　Y:ArrayM,气相组成。

全程变量　　Pvapa,Pvapb,Pvapc:Real(入)。

调用过程　　UGamma。

求解泡点方程式(2.45)仍采用修正的牛顿迭代法,即利用式(2.102)作为求解泡点温度的迭代公式。针对使用 UNIFAC 法求解多元系统泡点、露点方程的需要,编制了修正的牛顿迭代法求解多元溶液泡点、露点温度的过程 MNewtons,过程框图见图2-48。

过程 MNewtons 的功能参数表如下:

过 程 名　　MNewtons

功　　能　　修正的牛顿迭代法求解多元溶液泡点或露点温度。

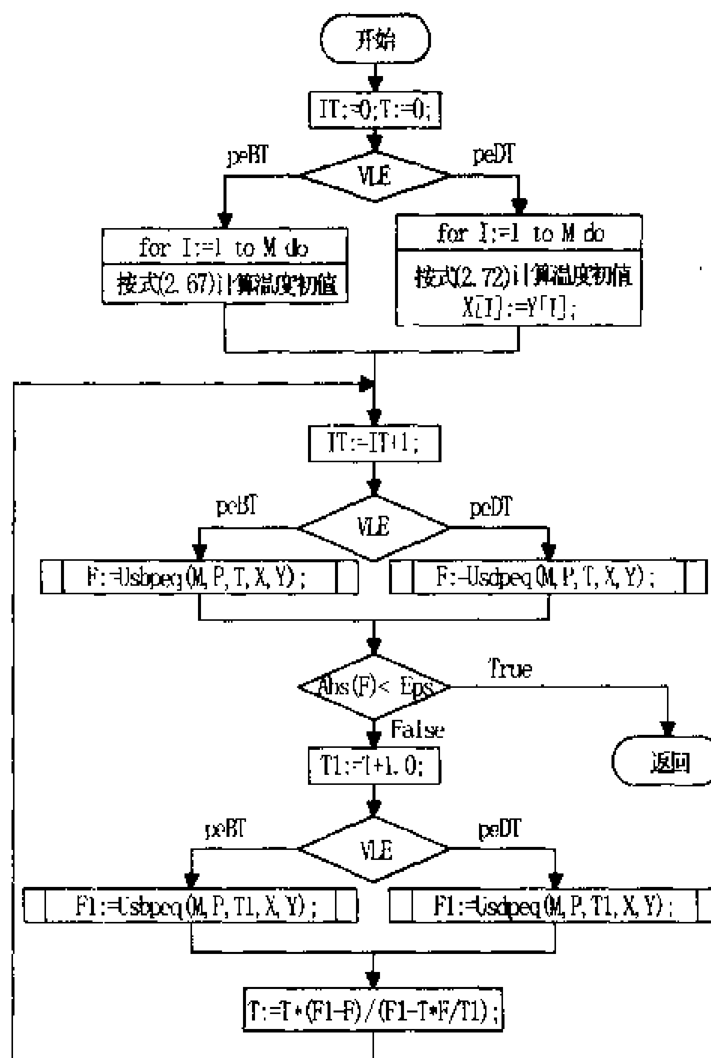


图 2-48　过程 MNewtons 的框图

入口参数　　VLE:PEType,控制参数,求解泡点温度取 peBT,求解露点温度取 peDT。

M:Byte,组分数。

P:Real,压力,Pa。

T:Real,温度的初值,K。

X:ArrayM,液相组成。

Y:ArrayM,气相组成。

Eps:Real,迭代精度,通常取 10^{-4}。

出口参数　　T:Real,泡点或露点温度

(peBT) Y:ArrayM,气相组成。

(peDT) X:ArrayM,液相组成。

调用函数　　(peBT)Usbpeq 或(peDT)Usdpeq。

从修正的牛顿迭代法过程 MNewtons 的入口参数可知,入口参数 VLE 作为控制参数,求解泡点温度时取值为 peBT,程序中会自动调用泡点方程函数 Usbpeq。

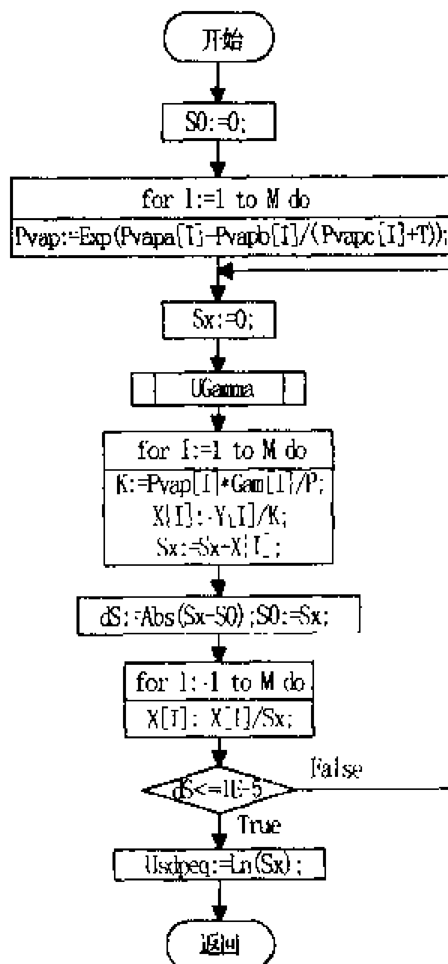


图 2-49　函数 Usdpeq 的框图

2. 露点温度计算

根据露点方程式(2.48),编制了使用 UNIFAC 法计算多元系露点方程值的函数 Usdpeq,框图见图 2-49。由图可知,过程中计算各组分的蒸气压,然后调用过程 UGamma,计算活度因子 γ_i,进而求得各组分的相平衡常数及新的液相组成,最后计算露点方程的函数值,并对液相组成圆整归一。在过程 Usdpeq 中,要求露点方程的函数值在前后两次迭代中变化的绝对值达到指定的精度。否则,需要对液相组成反复迭代。

函数 Usdpeq 的功能参数表如下:

函 数 名　　Usdpeq

类　　型　　Real

功　　能　　计算露点方程的函数值(UNIFAC 法)。

入口参数　　M:Byte,组分数。

P:Real,平衡压力,Pa。

T:Real,温度,K。

X:ArrayM,液相组成的初值。

Y:ArrayM,气相组成。

出口参数 X:ArrayM,液相组成。

全程变量 Pvapa,Pvapb,Pvapc:Real(入)。

调用过程 UGamma。

在指定系统压力及气相组成的条件下,露点计算仍采用修正的牛顿迭代法求解多元溶液的露点方程,求解得到露点温度及液相组成。从修正的牛顿迭代法过程MNewtons的入口参数可知,入口参数VLE作为控制参数,求解露点温度时取值为peDT,程序中会自动调用露点方程函数Usdpeq。

3.闪蒸计算

根据闪蒸计算原理、方法,结合多元系及UNIFAC法的特点,编制了使用UNIFAC方法多元系闪蒸计算的过程Us_Flash,过程框图见图2-50。由图可见,同二元非理想溶液闪蒸计算过程Rs_Flash一样,迭代过程采用二重循环,在迭代过程中需对气化比α值进行修正,对气液相组成进行圆整归一。不同之处是多元系统使用UNIFAC方法,具体来说:第一步通过调用过程MNewtons,按UNIFAC法计算泡点温度T_b、露点温度T_d;第二步中需调用过程UGamma计算活度因子γ_i,进而计算相平衡常数K_i。

过程Us_Flash的功能参数表如下:

过 程 名 Us_Flash

功 能 UNIFAC法多元系闪蒸计算。

入口参数 M:Byte,组分数。

T:Real,温度,K。

P:Real,压力,Pa。

Z:ArrayM,进料组成。

Eps:Real,迭代精度,一般取10^{-4}。

出口参数 Alf:Real,气化比。

X:ArrayM,液相组成。

Y:ArrayM,气相组成。

全程变量 Pvapa,Pvapb,Pvapc:ArrayM(入)。

调用过程 MNewtons,UGamma。

用UNIFAC法进行多元系非理想溶液气液平衡计算参见图2-14多元系气液

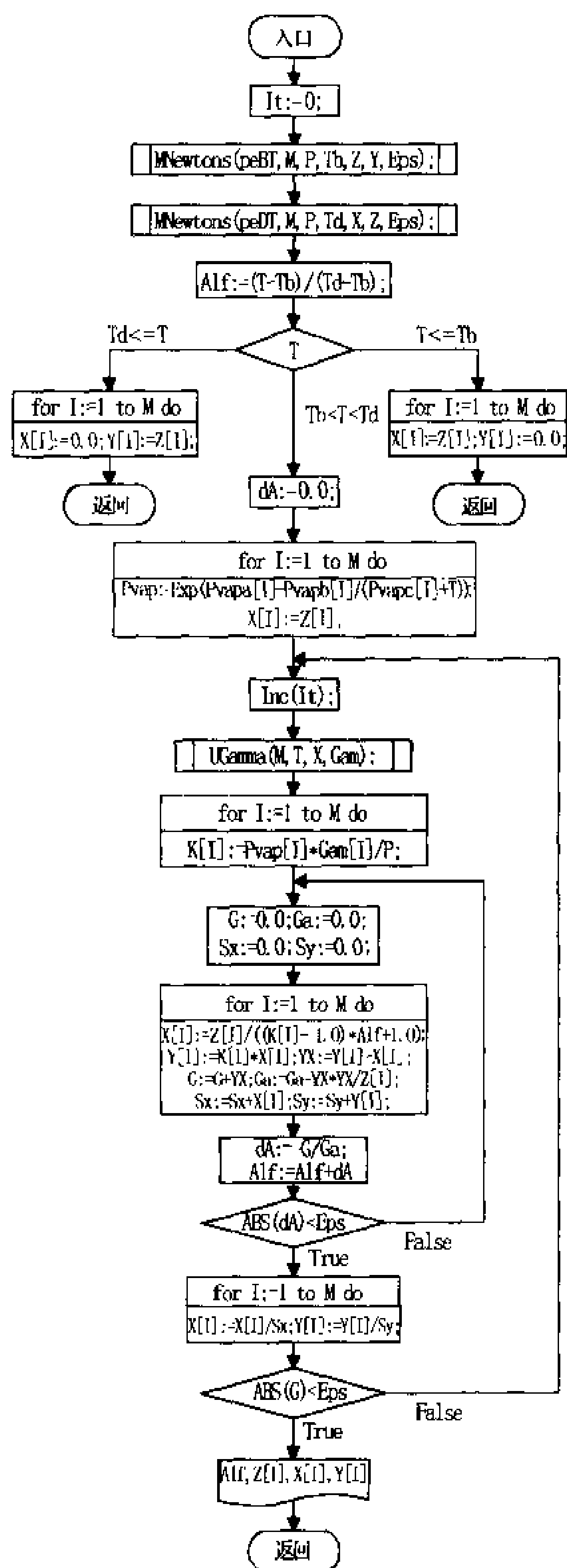


图 2-50 过程 Us_Flash 的框图

平衡计算主程序框图。由图可见：(1) 输入物质的特性，包括组分数M、各组分的安托因常数 Pvapa[J]、Pvapb[J]、Pvapc[J]，模型控制参数 Mo，这时 Mo 取‘U’，把 geUF 赋值给 GEqua，调用 SetUNIFAC 从数据库中读入 UNIFAC 法基团的值，计算有关参数。(2) 输入计算类型 Mc：当 Mc 取 1 时，把 peBT 赋值给 VLE，表示计算泡点温度；当 Mc 取 2 时，把 peDT 赋值给 VLE，表示计算露点温度；当 Mc 取 5 时，把 peFT 赋值给 VLE，表示闪蒸计算。(3) 输入已知条件：当 VLE 取 peBT、peDT 时，把 False 赋值给 IsConstT，表示压力是常数，输入压力 P，然后输入数据组数 N，当 VLE 取 peBT 时，输入液相组成 X[I, J]；当 VLE 取 peDT 时，输入气相组成 Y[I, J]；当 VLE 取 peFT 时，输入温度 Te[I]、压力 Pe[I] 和进料组成 Ze[I, J]。(4) 调用相应的求解过程进行气液平衡计算：判断 VLE，当 VLE 取 peBT 或 peDT 时，循环调用过程 MNewtons，进行泡点或露点温度计算；当 VLE 取 peFT 时，循环调用 Us_Flash，进行闪蒸计算，得到气、液相组成及气化比 Alf。(5) 打印计算结果：打印气液平衡数据后，程序结束。

本章对气液平衡作了较全面的介绍，着重于理想溶液与二元系非理想溶液的气液平衡计算。由于篇幅的限制，对非理想溶液，气相按理想气体的混合物，液相采用活度因子法处理。对多元系非理想溶液，仅介绍了用局部组成型活度因子方程进行气液平衡计算。本章作为相平衡计算的框架，已经基本构筑完备。读者将来可能会遇到更复杂的计算，例如涉及新的活度因子关联式、液液平衡计算或状态方程法进行相平衡计算时，可综合运用热力学普遍规律和物质特性，结合本章介绍的相平衡计算原理及方法进行各种类型的相平衡计算。

习 题

1. 氯仿的蒸气压如下，试求：

T/K	272.2	293.6	299.0	322.5	327.3	335.7
p/kPa	6.7	20.0	26.7	66.7	80.0	106.7

(1) 289.2K 时的蒸气压。

(2) 46.7kPa 时的沸点。

(3) 正常沸点及其摩尔蒸发焓。

2. 下表给出了不同温度下汞的蒸气压数据：

T/K	273.15	323.15	373.15	423.15	473.15	523.15	573.15
p/Pa	0.028	1.79	37.24	374.8	2 296	9 879	32 784

求在 195.15K(干冰温度)和 77.45K(液氮沸点)时汞的蒸气压。

3. 二苯甲酮晶体的蒸气压数据如下：

T/K	308.2	310.7	313.2	315.7	318.2	320.7
p/Pa	29.2	40.1	56.4	72.4	101.0	136.9

计算 308.2～320.7K 时的平均摩尔升华焓。

4. 升汞($HgCl_2$)晶体的蒸气压数据如下：

T/K	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
p/Pa	0.1193	0.1889	0.3074	0.5006	0.7371	1.1844

计算 318.15～343.15K 的平均摩尔升华焓和摩尔升华熵。

5. 下表给出了不同温度下 C_6H_6 的饱和蒸气压及饱和相的摩尔体积：

T/K	494.3	499.9	505.4	511.0	516.5
p/MPa	1.974	2.141	2.312	2.511	2.712
$V_g\times10^3$/$m^3\cdot mol^{-1}$	1.513	1.374	1.251	1.135	1.030
$V_l\times10^3$/$m^3\cdot mol^{-1}$	0.1258	0.1278	0.1308	0.1331	0.1361

(1)用二参数方程拟合表中数据，由克拉佩龙－克劳修斯方程计算 505.4K 时苯的摩尔蒸发焓和摩尔蒸发熵，并同摩尔蒸发焓的实验值 18.73kJ·mol^{-1}比较。

(2) 用安托因方程重复(1)的计算。

6. 下表给出三种物质在不同温度下的蒸气压数据，关联其蒸气压方程。

T/K		243.15	273.15	298.15	323.15	348.15	373.15	398.15	423.15
p/kPa	乙醇	—	1.50	7.87	29.5	88.8	224	495	976
	丁醇	—	0.103	0.860	4.52	17.2	51.9	130	283
	己烷	1.34	6.05	20.2	54.1	123	246	446	749

7. 实验测得乙酸乙酯的蒸气压数据如下：

T/K	273.15	283.15	298.15	313.15	328.15	333.15
p/kPa	3.379	5.985	12.64	25.07	46.16	55.76
T/K	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	
p/kPa	79.79	110.97	151.01	201.53	264.22	

(1) 关联其蒸气压方程。

(2) 计算正常沸点及其摩尔蒸发焓。

8. 计算 $i-C_4H_{10}$(异丁烷)在 294.26、360.93K 时的蒸气压及饱和相的体积(蒸气压的实验值分别为 0.310、1.581MPa)。

9. 计算丙烷在 223.15、233.15、243.15、253.15、263.15、273.15、283.15、

293.15、300.15、310.15K 时的蒸气压，并与由安托因方程计算的蒸气压值进行比较。

10. 二溴丙烷(A)与二溴乙烷(B)所组成的溶液可作为理想溶液处理。计算 358.15K，液相组成为 x_A 时的泡点压力 p 和气相组成 y_A，并与下列实验值进行比较。

No.	x_A	y_A	p/MPa
1	0.0000	0.0000	0.02301
2	0.0718	0.0606	0.02250
3	0.1475	0.1209	0.02200
4	0.2916	0.2350	0.02116
5	0.4062	0.3425	0.02061
6	0.5263	0.4528	0.01994
7	0.6203	0.5535	0.01911
8	0.7203	0.6586	0.01873
9	0.8596	0.8245	0.01785
10	0.9346	0.9231	0.01734
11	1.0000	1.0000	0.01696

11. 苯(A)与甲苯(B)所组成的溶液可作为理想溶液处理，其实验数据如下：

No.	T/K	x_A	y_A
1	382.35	0.100	0.206
2	375.35	0.200	0.372
3	368.45	0.400	0.621
4	362.55	0.600	0.792
5	357 55	0.800	0.912
6	355.35	0.900	0.960

(1) 计算 101 325Pa 下液相组成为 x_A 的泡点温度和 y_A，并与实验值进行比较。

(2) 在 101 325Pa 及下列条件时，该系统是否存在闪蒸现象，如果存在闪蒸，计算气、液相组成和气化比。

Z_A	0.4	0.6
T/K	370	365

已知苯、甲苯的安托因常数如下：

	A	B/K	C/K
苯	20.7936	2788.51	-52.36
甲苯	20.9065	3096.52	-53.67

12. 丙酮(A)-乙腈(B)二元系可作为理想溶液处理,

(1) 在 323.15K,分别计算 x_A=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 时的泡点压力及气相组成。

(2) 在 53.3kPa 时,分别计算 x_A=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 时的泡点温度及气相组成。

(3) 在 323.15K 及下列条件时,该系统是否存在闪蒸现象,如果存在闪蒸,计算气、液相组成和气化比。

Z_A	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
p/Pa	14 000	17 000	22 000	26 000	31 000

已知丙酮、乙腈的安托因常数为:

	A	B/K	C/K
丙酮	21.5441	2940.46	−35.93
乙腈	21.1802	2945.47	−49.15

13. 环氧乙烷(A)-环氧丙烷(B)溶液可作为理想溶液处理。在 101 325Pa 下,分别计算 x_A=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 时的泡点温度及气相组成。已知两物质的安托因常数为:

	A	B/K	C/K
环氧乙烷	21.6328	2567.61	−29.01
环氧丙烷	20.2155	2107.58	−64.87

14. 苯(A)-甲苯(B)-对二甲苯(C)溶液可认为是理想溶液,

(1) 计算 101 325Pa 时,下列组成溶液的泡点温度及气相组成。

x_A	0.1	0.1	0.3	0.5	0.8	0.8	0.9
x_B	0.2	0.8	0.5	0.3	0.1	0.2	0.0

(2) 在 101 325Pa 及下列条件时,该系统是否存在闪蒸现象,如果存在闪蒸,计算气、液相组成和气化比。

Z_A	0.1	0.3	0.5	0.7
Z_B	0.4	0.3	0.3	0.1
T/K	395	385	375	365

已知对二甲苯的安托因常数为:A=20.9891,B=3346.65K,C=−57.84K。苯、甲苯的安托因常数见习题 11。

15. 苯(A)-环己烷(B)在 101 325Pa 时的气液平衡数据如下:

No.	T/K	x_A	y_A
1	352.7	0.101	0.131
2	352.1	0.171	0.211
3	351.6	0.256	0.293
4	351.0	0.343	0.376
5	350.7	0.428	0.445
6	350.6	0.525	0.529
7	350.6	0.571	0.564
8	350.8	0.665	0.645
9	351.1	0.759	0.728
10	351.4	0.810	0.777
11	351.8	0.863	0.834
12	352.5	0.945	0.926

(1) 确定范拉尔方程、马古勒斯方程的参数;

(2) 由液相组成和压力计算平衡温度和气相组成,并与实验值进行比较。

(3) 由气相组成和压力计算平衡温度和液相组成,并与实验值进行比较。

(4) 选用范拉尔方程或马古勒斯方程确定 101 325 Pa 下恒沸点的温度及组成。

已知环己烷的安托因常数为:$A=20.6455$,$B=2766.63$K,$C=-50.50$K。苯的安托因常数见习题11。

16. CH_3COCH_3(A)- H_2O(B)溶液在101 325Pa时的气液平衡数据如下:

No.	T/K	x_A	y_A
1	347.95	0.0050	0.6318
2	341.68	0.1000	0.7301
3	338.43	0.1500	0.7716
4	336.74	0.2000	0.7916
5	335.75	0.2500	0.8034
6	335.02	0.3000	0.8124
7	334.41	0.3500	0.8201
8	333.90	0.4000	0.8269
9	333.50	0.4500	0.8326
10	333.10	0.5000	0.8387
11	332.69	0.5500	0.8455
12	332.27	0.6000	0.8532
13	331.86	0.6500	0.8615
14	331.44	0.7000	0.8712
15	331.05	0.7500	0.8817
16	330.64	0.8000	0.8950
17	330.23	0.8500	0.9118
18	329.83	0.9000	0.9335
19	329.45	0.9500	0.9627

(1) 确定范拉尔或马古勒斯方程的参数。

(2) 由液相组成和压力计算平衡温度和气相组成,并与实验值进行比较。

(3) 由气相组成和压力计算平衡温度和液相组成,并与实验值进行比较。

(4) 选用范拉尔或马古勒斯方程确定 101 325 Pa 下,系统是否存在恒沸点,如果存在恒沸点,计算恒沸点的温度及组成。

(5) 用 UNIFAC 重复(2)~(4)的计算。

(6) 在 101 325Pa 及下列条件时,该系统是否存在闪蒸现象,如果存在闪蒸,计算气、液相组成和气化比。

Z_A	0.2	0.4	0.6	0.8
T/K	346.0	342.0	338.0	332.0

已知两物质的安托因常数如下:

	A	B/K	C/K
丙酮	21.5441	2940.46	−35.93
水	23.1964	3816.44	−46.13

17. 丙酮(A)-甲醇(B)在 100 658Pa 时的气液平衡数据如下:

No.	T/K	x_A	y_A
1	335.05	0.0553	0.1442
2	331.45	0.2046	0.3722
3	329.95	0.3127	0.4737
4	328.75	0.4405	0.5431
5	328.55	0.5283	0.6048
6	328.05	0.7071	0.7335
7	327.85	0.8308	0.8124
8	328.15	0.8783	0.8654
9	328.35	0.9264	0.9298

重复上题(1)~(4)的计算。甲醇的安托因常数如下:A = 23.4803, B = 3626.55K, C = −34.29K。丙酮的安托因常数见习题 16。

18. 异戊二烯(A)-乙腈(B)溶液在 101 325Pa 时的气液平衡数据如下:

No.	T/K	x_A	y_A
1	325.95	0.1000	0.6590
2	317.45	0.2000	0.7700
3	313.75	0.3000	0.8080
4	311.65	0.4000	0.8320
5	310.25	0.5000	0.8500
6	309.15	0.6000	0.8660
7	308.05	0.7000	0.8790
8	307.35	0.8000	0.9030
9	307.05	0.9000	0.9300

(1) 重复第 15 题的计算。

(2) 用 UNIFAC 法进行泡点温度和恒沸点的计算。

异戊二烯的安托因常数为：$A=20.5476, B=2467.40\text{K}, C=-39.64\text{K}$。乙腈的安托因常数见习题 12。

19. 苯(A) 正庚烷(B)在 333.15K 时的气液平衡数据如下：

No.	p/Pa	x_A	y_A
1	31 611	0.0870	0.1870
2	31 717	0.0880	0.1880
3	35 264	0.1800	0.3400
4	38 703	0.2800	0.4630
5	41 743	0.4040	0.5780
6	44 276	0.4750	0.6390
7	44 383	0.4790	0.6420
8	47 423	0.6180	0.7380
9	49 142	0.7130	0.7960
10	50 356	0.7950	0.8470
11	51 569	0.9070	0.9220
12	51 675	0.9080	0.9230

(1) 试确定范拉尔方程、马古勒斯方程的参数。

(2) 由平衡温度和液相组成计算平衡压力和气相组成，并与实验值比较。

(3) 由平衡温度和气相组成计算平衡压力和液相组成，并与实验值比较。

(4) 选用范拉尔方程或马古勒斯方程确定恒沸点的压力及组成。

(5) 用 UNIFAC 法重复(2)~(4)的计算。

(6) 在 333.15K 及下列条件时，该系统是否存在闪蒸现象，如果存在闪蒸，计算气、液相组成和气化比。

Z_A	0.3	0.5	0.7
p/Pa	37 000	42 500	48 000

(7) 由实验的 T、p、x 推算 y，并与实验值进行比较。

(8) 对数据进行热力学一致性校验。

正庚烷的安托因常数为：$A=20.7665, B=2911.32\text{K}, C=-56.51\text{K}$。苯的安托因

常数见习题 11。

20. $CHCl_3$(A)- C_2H_5OH(B)在 328.15K 时的气液平衡数据如下表所示：

(1) 重复 19 题(1)～(4)的计算。

(2) 由实验的 T、p、x 推算 y，并与实验值进行比较(已知安托因常数)。

(3) 由实验的 T、p、x 推算 y，并与实验值进行比较(已知 p_A^*，p_B^*)。

(4) 对数据进行热力学一致性校验。

No.	p/Pa	x_A	y_A
1	37 312	0.0000	0.0000
2	38 377	0.0100	0.0372
3	39 443	0.0200	0.0726
4	42 748	0.0500	0.1694
5	48 572	0.1000	0.3054
6	60 262	0.2000	0.4988
7	69 480	0.3000	0.6108
8	76 076	0.4000	0.6774
9	80 691	0.5000	0.7252
10	83 829	0.6000	0.7589
11	85 813	0.7000	0.7914
12	86 957	0.8000	0.8264
13	86 772	0.9000	0.8774
14	85 622	0.9500	0.9226
15	83 985	0.9800	0.9634
16	83 196	0.9900	0.9800
17	82 372	1.0000	1.0000

氯仿和乙醇的安托因常数如下：

	A	B/K	C/K
氯仿	20.8660	2696.79	−46.16
乙醇	23.8047	3803.98	−41.18

21. 乙醇(A)-甲苯(B)二元系在 328.15K 时的气液平衡数据如下，试由实验的 T、p、x 推算 y，并与实验值进行比较。

No.	p/Pa	x_A	y_A
1	15 140	0.0000	0.0000
2	16 679	0.0040	0.0859
3	17 985	0.0080	0.1555
4	19 225	0.0120	0.2127
5	20 398	0.0160	0.2604
6	21 505	0.0200	0.3006
7	25 944	0.0400	0.4288
8	28 811	0.0600	0.4916
9	30 838	0.0800	0.5299
10	32 397	0.1000	0.5567
11	36 170	0.2000	0.6163
12	37 957	0.3000	0.6455
13	39 263	0.4000	0.6699
14	40 090	0.5000	0.6895
15	40 570	0.6000	0.7090
16	41 063	0.7000	0.7320
17	41 090	0.7490	0.7490
18	41 010	0.8000	0.7714
19	40 757	0.8400	0.7994
20	40 050	0.9000	0.8556
21	39 357	0.9400	0.8976
22	38 157	0.9800	0.9586
23	38 140	1.0000	1.0000

乙醇和甲苯的安托因常数分别见习题 20 和 11。

22. CH_3COCH_3(A)- $CHCl_3$(B)系统在 328.25K 时的气液平衡数据如下：

No.	p/Pa	x_A	y_A
1	81 305	0.0000	0.0000
2	80 393	0.1180	0.0910
3	77 260	0.2340	0.1900
4	74 940	0.3600	0.3600
5	75 127	0.3850	0.4000
6	77 247	0.5080	0.5570
7	79 927	0.5820	0.6770
8	82 100	0.6450	0.7380
9	85 566	0.7200	0.8120
10	92 952	0.9000	0.9440
11	97 251	1.0000	1.0000

(1) 确定范拉尔和马古勒斯方程的参数。

(2) 用范拉尔方程或马古勒斯方程确定 328.25K 时恒沸点压力及组成。

(3) 由平衡温度和液相组成计算平衡压力和气相组成，并与实验值比较。

(4) 由实验的 T、p、x 推算 y，并与实验值进行比较。

CH_3COCH_3 和 $CHCl_3$ 的安托因常数分别见习题 16 和习题 20。

23. 据文献报道：A 与 B 组成的二元系，由测定的气液平衡数据得到的 Q 函数方程如下：

303.15K 时，$Q=0.500\ x_A x_B$

323.15K 时，$Q=0.415\ x_A x_B$

343.15K 时，$Q=0.330\ x_A x_B$

A、B 的蒸气压由下面公式给出：

$$\ln(p_A^*/\text{Pa})=22.99-4050/(T/\text{K})$$

$$\ln(p_B^*/\text{Pa})=23.26-4050/(T/\text{K})$$

(1) 试确定此二元系在 303.15K、323.15K 和 343.15K 下恒沸点的压力和组成。

(2) 试确定在 0.1MPa 时系统是否存在恒沸点？如存在恒沸点，计算恒沸点的温度及组成。

24. 323.15K 时，氯仿(A)-甲醇(B)系统在无限稀释时的活度因子 γ_i^∞ 分别近似为 2.3 和 7.0。已知氯仿和甲醇的蒸气压分别为 67 584Pa 和 17 631Pa，试证明此系统具有恒沸点。

第3章　化学平衡计算

通过物理化学课程的学习，我们对化学平衡有了初步的了解，并能计算一些简单反应系统的化学平衡问题。本章在此基础上，进一步讨论利用计算机进行化学平衡计算，特别是对多个反应同时平衡时的化学平衡计算。

当系统中只有一个化学反应发生时，化学平衡计算并不困难。然而，随着同时存在的反应数目增加，计算就变得越来越困难了。用类似单一反应化学平衡的计算方法，来计算同时进行三个以上反应的系统的化学平衡，实际上是不可能的。所以，用于复杂化学反应系统的计算方法，与简单系统化学平衡的计算方法略有不同。对于复杂反应系统的化学反应需要对系统作出细致的化学计量分析，这涉及到线性代数的有关方法，需要求解代数方程组，只有利用计算机并选用适当的数值计算方法，才能快速准确地求解这些代数方程组。

本章讨论中，对反应系统作了一定限制。首先，研究封闭系统的化学平衡问题。其次，研究处于理想气体状态下多组分气态反应系统的化学平衡问题。由于研究只限于上述反应系统，因而可使确定平衡组成的方程组进一步简化，重点阐明多个反应同时平衡时计算的特点及方法。实际上，这些计算方法不受反应系统复杂性的限制，只要结合系统的特点就可发展为应用于一般反应系统的化学平衡计算。

3.1　反应的化学计量与平衡判据

3.1.1　组分系数矩阵与化学计量系数矩阵

1. 组分系数矩阵

当没有核裂变存在时，一个封闭系统的化学反应过程中原子是守恒的。现考虑有 N 个反应组分的封闭系统，其反应组分由 M 种元素所组成。令 A_i 代表第 i 个反应组分，通常用物质的分子式表示，B_j 代表第 j 种元素的原子，则有

$$A_i = \sum_{j=1}^{M} \eta_{ij} B_j \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.1}$$

式中 η_{ij} 称为组分系数，代表组分 A_i 的分子中元素 B_j 的原子数。显然，组分系数 η_{ij} 必定是非负的整数。式(3.1)可以写成矩阵向量形式：

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \cdots & \eta_{1M} \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \cdots & \eta_{2M} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \eta_{N1} & \eta_{N2} & \cdots & \eta_{NM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_M \end{bmatrix} \tag{3.2}$$

如用列向量 $\boldsymbol{B}$、$\boldsymbol{A}$ 分别代表B_j 及A_i 的总和，即

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_M \end{pmatrix}, \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

于是式(3.2)可写成：

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{HB} \tag{3.4}$$

其中 $\boldsymbol{H}$ 表示由 η_{ij}组成的$N \times M$ 阶矩阵，称为组分系数矩阵，η_{ij}的数值可由各反应组分的分子式来确定。因此用一个组分系数矩阵，结合式(3.4)就可定义一个反应系统。

2. 化学计量系数矩阵

对于 N 个反应组分所构成的反应系统，若系统中可能存在 R 个反应，那么所有反应可表示成

$$0 = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} A_i \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.5}$$

式中 ν_{ki}是反应k 中组分i 的化学计量数，对反应物取负值、产物取正值、不参与反应的组分取零。此外，我们还约定，在同一个化学反应中各化学计量数之间写成互不可约的整数形式。式(3.5)可写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \cdots & \nu_{1N} \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \cdots & \nu_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \nu_{R1} & \nu_{R2} & \cdots & \nu_{RN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_M \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

方程的左端为 $R \times 1$ 阶的零向量。进一步将式(3.6)简记为

$$\boldsymbol{0} = \boldsymbol{NA} \tag{3.7}$$

式中 $\mathbf{N}$ 表示由ν_{ki}组成的$R \times N$ 阶矩阵，称为化学计量系数矩阵。显然，化学计量系数矩阵中的每一行对应一个化学反应。因而，用一个 $R \times N$ 阶的化学计量系数矩阵并结合式(3.7)可定义反应系统中的 R 个化学反应。

组分系数矩阵和化学计量系数矩阵从不同角度定义了含有 N 个反应组分的反应系统。其中组分系数矩阵是基本的，因为它表述了反应系统的本质，而化学计量系数矩阵可由它推导出来。

3.1.2 线性独立反应

对于复杂反应系统，由反应组分往往可写出很多个同时并存的化学反应式，但

它们之间不一定都是独立的。这些方程式中，只有一部分是相互线性独立的，其余的则可由线性独立反应方程式通过线性组合来表达。对于一组线性独立的反应，意味着反应方程式彼此是线性无关的，即没有一个反应方程式是其他方程式的线性组合。而反应系统中在线性独立反应之外的任何一个可能存在的反应，其反应方程式都可以通过线性独立反应的线性组合来表示。因此，为了正确地表达复杂反应系统的化学反应，就要确定独立反应数，并从描述该反应系统所有可能的反应方程式中，确定独立反应方程组作为最简单的可能组合形式。

上一节已指出，用一个 $R\times N$ 阶的化学计量系数矩阵以及式(3.7)，就可表达 N 个反应组分所构成的反应系统中可能存在的 R 个化学反应。化学计量系数矩阵 $\boldsymbol{N}$ 共有 R 个行向量，其中线性无关的行向量的个数就是独立反应数。从线性代数的原理可知，独立反应数等于化学计量系数矩阵的秩。因此，用线性代数作为工具，通过求解化学计量系数矩阵的秩及其线性独立的行向量，就能确定独立反应数与线性独立反应方程组。

为了实现上述目的，可对原化学计量系数矩阵 $\boldsymbol{N}$ 施以一系列“行”的初等变换，化成如下以分块形式表示的矩阵，

$$\begin{pmatrix} \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}} & \underset{R^*\times(N-R^*)}{\boldsymbol{X}} \\ \underset{(R-R^*)\times R^*}{\boldsymbol{0}} & \underset{(R-R^*)\times(N-R^*)}{\boldsymbol{0}} \end{pmatrix}$$

变换后的矩阵中有 $R-R^*$ 行是零向量，子块 $\boldsymbol{I}$ 是 $R^*\times R^*$ 阶的单位矩阵。显然，该矩阵的秩为 R^*，由于初等变换不改变矩阵的秩，因此原化学计量系数矩阵的秩即独立反应数 R^*。矩阵的前 R^* 行对应着 R^* 个线性独立反应的化学计量数，记为

$$\underset{R^*\times N}{\boldsymbol{N}^*} = \left(\underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}} \quad \underset{R^*(N-R^*)}{\boldsymbol{X}}\right) \tag{3.8}$$

$\boldsymbol{N}^*$是 $R^*\times N$ 阶线性独立反应的化学计量系数矩阵。若将矩阵 $\boldsymbol{N}^*$ 的前 R^* 列与后 $N-R^*$ 列进行交换，化学计量系数矩阵可改写成习惯形式，表示成

$$\underset{R^*\times N}{\boldsymbol{N}^*} = \left(\underset{R^*\times(N-R^*)}{\boldsymbol{X}} \quad \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}}\right) \tag{3.9}$$

这时，组分向量 $\boldsymbol{A}$ 中的元素也应作相应的对换，即向量 $\boldsymbol{A}$ 中的前 R^* 个元素与后 $N-R^*$ 个元素进行交换。经变换后的组分向量为 $\boldsymbol{A}^*$，线性独立反应方程式可表示为

$$\boldsymbol{0} = \boldsymbol{N}^*\boldsymbol{A}^* \tag{3.10}$$

根据化学计量数应取互不可约整数的约定，化学计量系数矩阵中的元素都应是整数。因此，当矩阵中出现非整数元素时，应对该元素所在行的全部元素乘以某一最小倍数，使该元素化为整数。化学计量系数矩阵中所有元素都为整数后，最后得到

$$\underset{R^* \times N}{N^*} = \left(\underset{R^* \times (N-R^*)}{X} \quad \underset{R^* \times R^*}{a} \right) \tag{3.11}$$

其中 a 为 $R^* \times R^*$ 阶对角矩阵。至此，通过对原化学计量系数矩阵 N 施以初等变换，求得了独立反应数 R^*，线性独立反应的化学计量系数矩阵 N^* 与线性独立反应方程组(3.10)。

根据上述原理和计算步骤编制了由化学计量系数矩阵确定线性独立反应的过程 Rn，框图见图 3-1。过程 Rn 中需要调用过程 Shift 及 Pn 。过程 Shift 是个对矩阵的行施以初等变换的数学过程；过程 Pn 用来打印化学反应方程式。过程 Rn 大致分为三个步骤：第一步，通过调用过程 Shift 对原化学计量系数矩阵施以初等变换，求得矩阵的秩，即独立反应数，同时得到由式(3.8)表示的线性独立反应化学计量系数矩阵。第二步，通过对化学计量系数矩阵有关列的对换及对组分向量中有关元素的对换，得到由式(3.9)表示的线性独立反应化学计量系数矩阵。第三步，通过调用过程 Pn，经过化整步骤得到由式(3.11)表示的线性独立反应的化学计量系数矩阵 N^*，并打印式(3.10)表示的线性独立反应方程组。

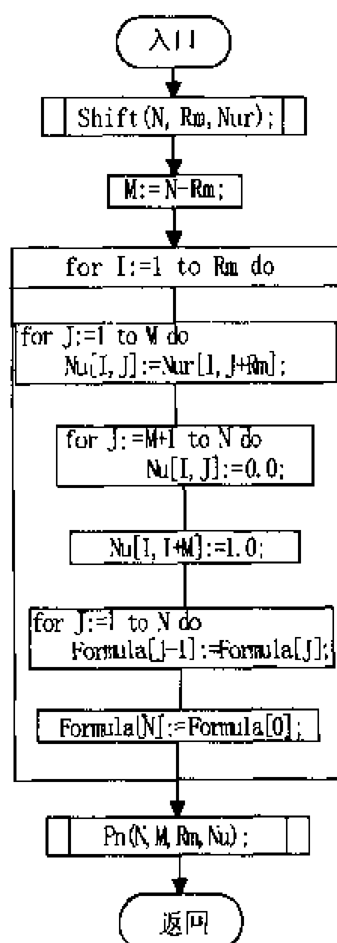


图 3-1 过程 Rn 的框图

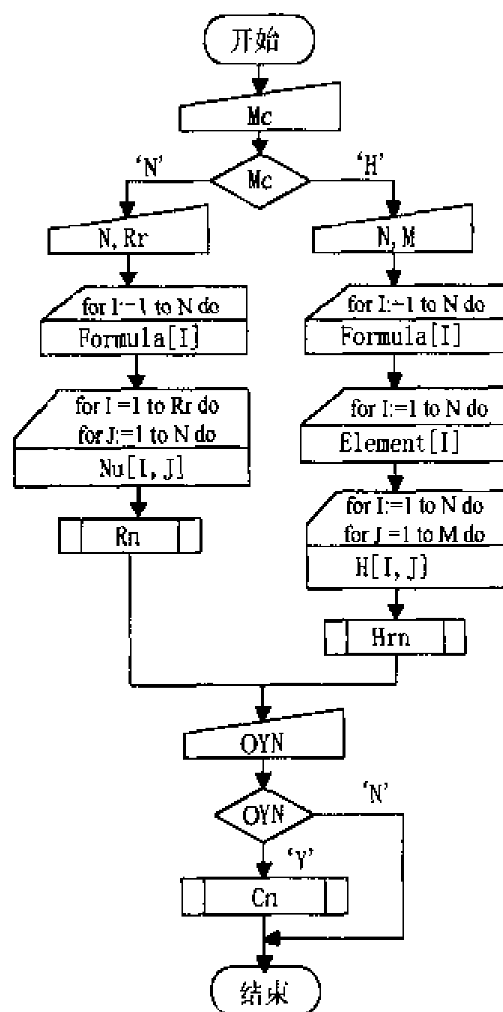


图 3-2 计算线性独立方程组的主程序框图

Rn 过程的功能参数表如下：

过 程 名	Rn
功　　能	由化学计量系数矩阵确定线性独立反应。
入口参数	N:Byte,反应组分数。
	Rm:Byte,反应数。
	Nur:ArrayMM,化学计量系数矩阵。
出口参数	M:Byte,独立组分数。
	Rm:Byte,独立反应数。
	Nu:ArrayMM,线性独立反应的化学计量系数矩阵。
全程变量	Formula:SArrayM(入,出)。
调用过程	Shift,Pn。

由反应系统可能发生的化学反应,确定线性独立反应方程组的主程序框图见图 3-2。由图可见,需要输入的数据有:控制参数 Mc='N',反应组分数 N,反应数 Rr,各反应组分的名称 Formula[N],化学计量系数矩阵 Nur[Rr,N]。数据输入结束后调用过程 Rn,即可确定独立反应数并打印线性独立反应方程组。打印结束后输入 OYN='N',程序结束。

对于确定的反应系统,可以有若干个不同的线性独立反应方程组。每一个线性独立反应方程组与它原来的化学计量系数矩阵的排列顺序以及初等变换过程中的具体步骤有关。但不管怎样变,独立反应数是不变的。因此,当求得一个线性独立反应方程组后,若对所有的线性独立反应的化学计量系数矩阵进一步施以初等变换,可以得到线性独立反应方程组的其他组合形式。如图 3-2 所示,若输入 OYN='Y',继续调用过程 Cn,就可得到线性独立反应方程组的其他组合形式。过程 Cn 及其功能参数表将在 3.1.3 中进行说明。

3.1.3　化学计量系数矩阵的计算

一个反应系统可以用组分系数矩阵和化学计量系数矩阵来描述。其中组分系数矩阵是最基本的,化学计量系数矩阵可由它推导出来。本节讨论由反应系统的组分系数矩阵确定独立反应数与线性独立反应的化学计量系数矩阵。

假定系统中至少有一个化学反应发生,它可由式(3.7)表示为:

$$\boldsymbol{0} = \underset{1\times N}{\boldsymbol{N}} \underset{N\times 1}{\boldsymbol{A}} \tag{3.12}$$

将式(3.4)代入式(3.12)得:

$$\underset{1\times N}{\boldsymbol{N}} \underset{N\times M}{\boldsymbol{H}} \underset{M\times 1}{\boldsymbol{B}} = \boldsymbol{0} \tag{3.13}$$

由于 $\boldsymbol{B}$ 是元素向量,其中的每个元素均不为零。因此只能是:

$$\underset{1\times N}{\boldsymbol{N}}\ \underset{N\times M}{\boldsymbol{H}} = \underset{1\times M}{\boldsymbol{0}} \tag{3.14a}$$

转置后可表示为：

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}}\ \underset{N\times 1}{\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}} = \underset{M\times 1}{\boldsymbol{0}} \tag{3.14b}$$

在组分系数矩阵 $\boldsymbol{H}$ 已知的条件下，式(3.14b)是一个关于 $\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}$ 的齐次方程组。方程组共有 M 个方程，N 个未知数，其系数矩阵为 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$，解向量 $\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}$ 就是反应的化学计量数向量。

现假定组分系数矩阵的秩是 H。根据线性代数中关于齐次方程组的有关理论，若系数矩阵的秩为 H，则方程组必有 $N-H$ 个线性无关的解。令

$$R^* = N - H \tag{3.15}$$

显然，R^* 就是反应系统的独立反应数，也就是化学计量系数矩阵的秩。因此，化学计量系数矩阵的秩 R^* 与组分系数矩阵的秩 H 直接有关。一般情况下，参加反应的物质及其构成的元素种类都是已知的。因此，寻找独立反应数 R^* 的问题可以归结为确定系数矩阵 $\boldsymbol{H}$ 的秩 H 的问题。

对于每一个线性独立反应都有式(3.14)成立，综合 R^* 个线性独立反应，可以写成以下矩阵形式：

$$\underset{R^*\times N}{\boldsymbol{N}}\ \underset{N\times M}{\boldsymbol{H}} = \underset{R^*\times M}{\boldsymbol{0}} \tag{3.16a}$$

上式的物理意义非常明确，即在每一个化学反应中，反应物中某种元素的原子数等于产物中该元素的原子数。它反映了化学反应过程中原子守恒。式(3.16a)可改写成

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}}\ \underset{N\times R^*}{\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}} = \underset{M\times R^*}{\boldsymbol{0}} \tag{3.16b}$$

利用以上关系式，可由组分系数矩阵导出线性独立反应的化学计量系数矩阵，从而确定线性独立反应方程组。

由于组分系数矩阵的秩为 H，因此矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 中就含有一个 H 阶的非奇异子块。为不失一般性，假设此子块在 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 的左上角。若此子块不在左上角，则可把 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 中的列以及 $\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}$ 中相应行的位置作适当的调整，总可以将此子块移到左上角。若对矩阵作适当分块后，式(3.16b)可表示为

$$\begin{pmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{H}_{11}} & \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{H}_{12}} \\ \underset{(M-H)\times H}{\boldsymbol{H}_{21}} & \underset{(M-H)\times R^*}{\boldsymbol{H}_{22}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{N}_1} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{N}_2} \end{pmatrix} = \underset{M\times R^*}{\boldsymbol{0}} \tag{3.17a}$$

现用 M 阶非奇异矩阵

$$\boldsymbol{P} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{I} & \boldsymbol{0} \\ -\underset{(M-H)\times H}{\boldsymbol{H}_{21}\boldsymbol{H}_{11}^{-1}} & \underset{(M-H)\times(M-H)}{\boldsymbol{I}} \end{pmatrix}$$

去乘式(3.17a),得到如下同解方程组:

$$\begin{pmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{H}_{11}} & \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{H}_{12}} \\ \underset{(M-H)\times H}{\boldsymbol{0}} & \underset{(M-H)\times R^*}{\boldsymbol{H}_{22}-\boldsymbol{H}_{21}\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{N}_1} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{N}_2} \end{pmatrix} = \underset{M\times R^*}{\boldsymbol{0}} \tag{3.17b}$$

由于矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 经变换后,矩阵的秩仍为 H,而 $\boldsymbol{H}_{11}$ 已经是 H 阶非奇异子块,故必有:

$$\boldsymbol{H}_{22}-\boldsymbol{H}_{21}\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}=\boldsymbol{0}$$

因此,可得到方程组(3.17b)的同解方程组

$$\begin{pmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{H}_{11}} & \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{H}_{12}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{N}_1} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{N}_2} \end{pmatrix} = \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{0}} \tag{3.17c}$$

若再用非奇异子块矩阵 $\boldsymbol{H}_{11}^{-1}$ 去左乘式(3.17c)可得

$$\begin{pmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{I}} & \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{N}_1} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{N}_2} \end{pmatrix} = \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{0}} \tag{3.17d}$$

若取

$$\underset{N\times R^*}{\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}} = \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{N}_1} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{N}_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underset{H\times R^*}{-\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}} \end{pmatrix} \tag{3.18}$$

根据矩阵的分块乘法规则不难验证

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{I} & \boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12} \\ \boldsymbol{I} \end{pmatrix} = \boldsymbol{0} \tag{3.19}$$

因此,式(3.18)是方程组(3.17d)的一个特解,也是方程组(3.16b)的一个解。由式(3.18)可得到线性独立反应的化学计量系数矩阵为

$$\boldsymbol{N} = \begin{bmatrix} \underset{H\times R^*}{-\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}} \\ \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}} = \begin{bmatrix} \underset{R^*\times H}{-\boldsymbol{H}_{12}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{H}_{11}^{-1})^{\mathrm{T}}} & \underset{R^*\times R^*}{\boldsymbol{I}} \end{bmatrix} \tag{3.20}$$

由方程组(3.16b)化成同解方程组(3.17d)的过程,是用非奇异矩阵去左乘方程组的过程。通过这个过程矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 化成了如下形式:

$$\begin{pmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{I}} & \underset{H\times R^*}{\boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12}} \end{pmatrix} \tag{3.21}$$

由线性代数可知，如果对矩阵的行施以若干初等变换，其结果相当于用非奇异矩阵去左乘原矩阵。因此，若对组分系数矩阵的转置矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 施以一系列"行"的初等变换，可以化成如下分块形式表示的矩阵：

$$\begin{bmatrix} \underset{H\times H}{\boldsymbol{I}} & \underset{H\times R^{*}}{\boldsymbol{X}} \\ \underset{(M-H)\times H}{\boldsymbol{0}} & \underset{(M-H)\times R^{*}}{\boldsymbol{0}} \end{bmatrix} \tag{3.22}$$

将式(3.22)与式(3.21)相比较，可得：

$$\underset{H\times R^{*}}{\boldsymbol{X}} = \boldsymbol{H}_{11}^{-1}\boldsymbol{H}_{12} \tag{3.23}$$

结合式(3.20)与式(3.23)，最后得到：

$$\underset{R^{*}\times N}{\boldsymbol{N}} = (\underset{R^{*}\times H}{-\boldsymbol{X}^{\mathrm{T}}} \quad \underset{R^{*}\times R^{*}}{\boldsymbol{I}}) \tag{3.24}$$

因此，实际计算采用对组分系数矩阵的转置矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 施以若干初等变换的方法，得到矩阵的秩 H，由式 (3.15)求得独立反应数 R^{*}；经初等变换后得到如式(3.22)所示的分块结构矩阵。利用子块 $\boldsymbol{X}$ 由式(3.24)可求得线性独立反应的化学计量系数矩阵 $\boldsymbol{N}$。

根据上述原理和计算步骤，编制了由组分系数矩阵确定线性独立反应的过程 Hrn，框图见图 3－3。由图可见，计算中需调用过程 Shift、Pn。Hrn 过程大致分为三个步骤：第一步，先对组分系数矩阵 $\boldsymbol{H}$ 转置得到矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$，接着调用过程 Shift 对矩阵 $\boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}$ 施以初等变换，求得矩阵的秩，并计算得到独立反应数，同时得到由式(3.22)所示的矩阵。第二步，通过对变换后的矩阵中子块 $\boldsymbol{X}$ 的转置，利用式(3.24)得到线性独立反应的化学计量系数矩阵 $\boldsymbol{N}$。第三步，调用过程 Pn，打印线性独立反应方程组。

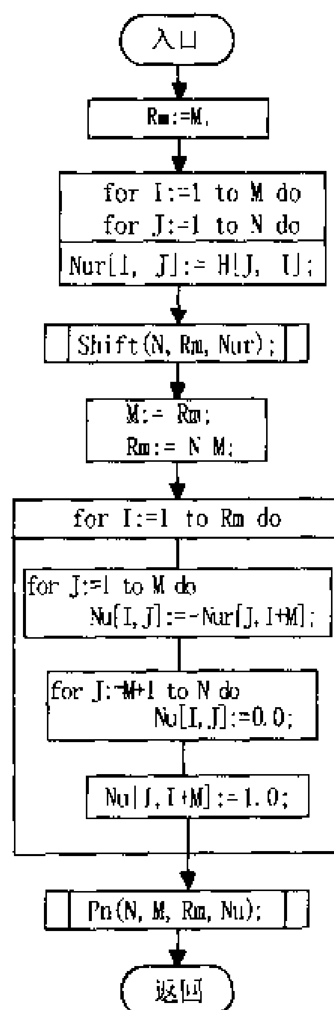


图 3－3 过程 Hrn 的框图

过程 Hrn 的功能参数表如下：

过 程 名	Hrn
功　　能	由组分系数矩阵确定线性独立反应。
入口参数	N:Byte，反应组分数。
	M:Byte，元素种数。
	H:BArrayMM，组分系数矩阵。
出口参数	Rm:Byte，独立反应数。

Nu:ArrayMM,线性独立反应的化学计量系数矩阵。

调用过程　　Shift,Pn。

通常情况下,特别是对于较为复杂的反应系统($N \gg M$),组分系数矩阵的秩等于系统中元素的种数,即 $H = M$。当组分系数矩阵的列之间有 P 个线性关系时,矩阵的秩 $H = M\quad P$。组分系数矩阵的秩 H 把系统中的反应组分分成基本的和推导的两组。基本的反应组分由组分系数矩阵的秩 H 确定,又称为独立组分数。由式(3.24)可见,化学计量系数矩阵的前 H 列对应着 H 个基本反应组分的化学计量数。对于确定的反应系统来说,基本反应组分不止一组,可能选择的最大数目是 C_N^H 组。因此,改变基本反应组分的组合可以得到不同线性独立反应的化学计量系数矩阵的表达式,即线性独立反应方程组的其他组合形式。具体计算时仍需采用对化学计量系数矩阵进行初等变换的方法。

根据上述目的,编制了过程 Cn,框图见图 3-4。它可用来重新选择基本反应组分,并确定其相应的线性独立反应方程组。进入过程 Cn 后,程序会显示反应组分的序号及其名称,供选择基本反应组分时参考。当输入所选的基本反应组分的序号后,程序对化学计量系数矩阵中有关列及组分向量的有关元素作相应的调整。本过程约定,基本组分序号输入时需由小到大进行。通过以上步骤,得到出新的基本反应组分表示的化学计量系数矩阵。接着,对矩阵施以一系列"行"的初等变换,化成由式(3.9)表示的化学计量系数矩阵,然后打印由更新的基本反应组分所表示的线性独立反应方程组。过程的出口处设置了控制参数 OYN,以选择是否需要继续计算。

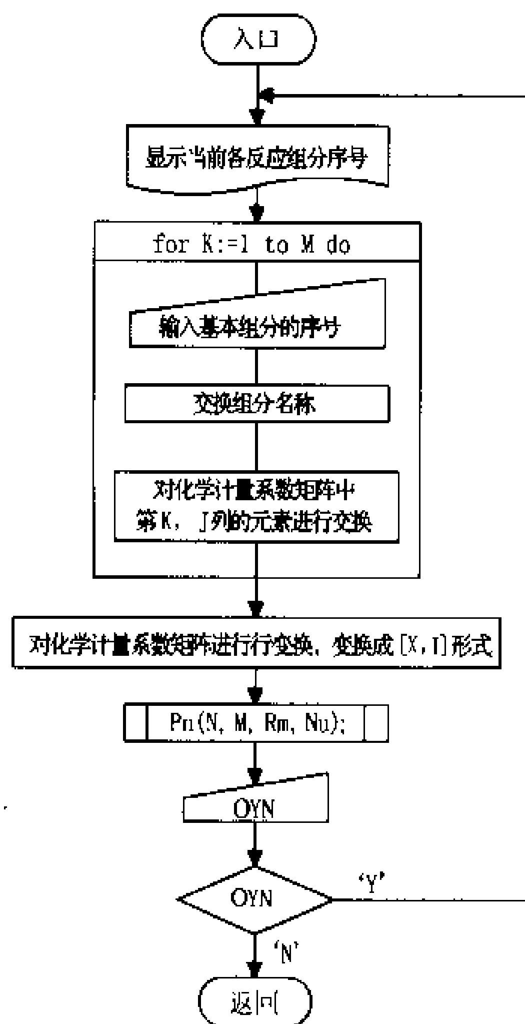


图 3-4　过程 Cn 的框图

过程 Cn 中,对化学计量系数矩阵中有关列及组分向量的有关元素进行调整时,要调用过程 SwapS 进行字符串互换,调用过程 SwapR 进行数值互换。过程 SwapS 和 SwapR 在数学单元 Maths 中。过程 SwapS 和 SwapR 的功能参数表,参见附录 6。

过程 Cn 的功能参数表如下:

过 程 名　Cn

功　　能　改变基本反应组分,重新确定线性独立反应。

入口参数　N:Byte,组分数。

M:Byte,独立组分数。

Rm:Byte,独立反应数。

Nu:ArrayMM,线性独立反应的化学计量系数矩阵。

出口参数　Nu:ArrayMM,新的线性独立反应的化学计量系数矩阵。

全程变量　Formula:SArrayM(入,出)。

调用过程　SwapS,SwapR,Pn。

利用反应系统的组分系数矩阵,确定线性独立反应方程组的主程序框图见图3-2。由图可见,需输入的数据有:控制参数 Mc(Mc 取'H',表示由组分系数矩阵法确定线性独立反应方程);反应组分数 N,元素的种数 M;各反应组分的分子式 Formula[N],各元素的符号 Element[M],组分系数矩阵 H[N,M]。数据输入完毕后,调用过程 Hrn,即可确定独立反应数并打印线性独立反应方程组。控制参数 OYN 用以选择是否需要求取线性独立反应的其他组合形式。若输入 OYN 为'Y',程序转入调用过程 Cn,改变基本反应组分重新确定相应的线性独立反应方程组;若输入 OYN 为'N',程序转至结束。

3.1.4 化学变化过程的平衡判据

根据热力学原理,在恒温恒压不做非体积功的条件下,可用吉氏函数的变化来表达不可逆程度,有

$$dG_{T,p,W'=0} \leqslant 0 \tag{3.25}$$

小于零是实际可行的不可逆过程,等于零则为可逆过程或表示系统达到平衡。因而,在恒温恒压不做非体积功的条件下,化学反应向吉氏函数减小的方向进行。当减至极小时,$dG=0$,这时吉氏函数值不变,系统达到平衡。

对于一个均相系统,吉氏函数可表示为

$$G = G(T,p,\boldsymbol{n}) = \sum_{i=1}^{N}\mu_i n_i \tag{3.26}$$

式中 $\boldsymbol{n}$ 为 $N\times 1$ 阶的列向量,是组分的量的总表述。设过程在恒温恒压不做非体积功的条件下进行,吉氏函数随各组分的量的变化关系是

$$dG_{T,p,W'=0} = \sum_{i=1}^{N}\mu_i dn_i \tag{3.27}$$

当系统达到平衡时,式(3.25)可写成

$$\sum_{i=1}^{N}\mu_i dn_i = 0 \tag{3.28}$$

这就是组分的量发生变化时过程的平衡判据，也是化学反应的平衡判据。

当一个封闭系统发生化学反应时，系统的吉氏函数 G 与各组分的量 n_i 随着反应的进展而发生变化。但各个反应组分的量不是完全独立的变数，而是由质量平衡方程式联系起来的。前已提及，可用化学计量系数矩阵或组分系数矩阵来定义一个反应系统，这两种矩阵分别从不同角度描述了反应系统，因而质量平衡方程式也是不同的。下面将分别对这两种情况进行讨论，并进一步导出化学反应中实际使用的平衡判据。

1. 用化学计量系数矩阵表示质量平衡

一个封闭系统中，假定只发生一个化学反应，反应方程可表示为

$$0 = \sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i \tag{3.29}$$

反应中各物质的量的变化与相应化学计量数之比应相等。这个比值称为反应进度 ξ，用以表征反应进行的程度，其定义为

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.30}$$

式中 n_i^0 为反应开始时第 i 种物质的量，n_i 为某时刻第 i 种物质的量，ξ 与所选择的物质无关，并与物质的量具有相同的量纲。根据式(3.30)，反应的质量平衡方程式为

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.31}$$

于是

$$\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\xi \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.32}$$

如果系统中有 R 个线性独立反应，反应的化学计量方程式可表示为

$$0 = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} A_i \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.33}$$

当这些反应同时进行时，各个反应有各自的反应进度，系统中就存在着 R 个反应进度 ξ_k，且它们彼此间是相互独立的。这时，质量平衡方程式为

$$n_i = n_i^0 + \sum_{k=1}^{R} \nu_{ki} \xi_k \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.34}$$

那么

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{k=1}^{R} \nu_{ki} \mathrm{d}\xi_k \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.35}$$

由质量平衡方程式(3.34)，系统中 N 个反应组分的摩尔数 n_i 可用 R 个反应进度 ξ_k 表示。因此，在给定温度和压力下，系统的吉氏函数是反应进度的函数，

$$G = G(\xi) \tag{3.36}$$

式中 ξ 是 R 个反应进度的总表述，为 $R\times 1$ 阶列向量。当化学平衡时，式(3.36)的函数值达到极小，此时

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k}\right)_{T,p,W'=0} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.37}$$

将式(3.35)代入式(3.27)得到：

$$dG_{T,p,W'=0} = \sum_{i=1}^{N}\mu_i\left(\sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}d\xi_k\right) = \sum_{k=1}^{R}\left(\sum_{i=1}^{N}\nu_{ki}\mu_i\right)d\xi_k \tag{3.38}$$

由此得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k}\right)_{T,p,\xi,W'=0} = \sum_{i=1}^{N}\nu_{ki}\mu_i \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.39}$$

上式中的偏导数称为摩尔反应吉氏函数，记作

$$\Delta_r G_{m,k} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k}\right)_{T,p,\xi,W'=0} \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.40}$$

它表示吉氏函数随反应进度的变化率。用摩尔反应吉氏函数，化学平衡判据式可表示为

$$\Delta_r G_{m,k} = \sum_{i=1}^{N}\nu_{ki}\mu_i = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.41}$$

气态混合物中各组分的化学势可表示为

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln\frac{f_i}{p^{\ominus}} \tag{3.42}$$

$\mu_i^{\ominus}$ 是处于气体标准状态时物质 i 的化学势，即温度为 T 压力为 $p^{\ominus}$ 的理想气体 i 的化学势，也就是标准摩尔吉氏函数。把上式代入式(3.41)得

$$\Delta_r G_{m,k} = \sum_{i=1}^{N}\nu_{ki}\mu_i^{\ominus} + RT\ln\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{f_i}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{ki}} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.43}$$

令

$$\Delta_r G_{m,k}^{\ominus} = \sum_{i=1}^{N}\nu_{ki}\mu_i^{\ominus} \tag{3.44}$$

$\Delta_r G_{m,k}^{\ominus}$ 是反应 k 的标准摩尔反应吉氏函数。于是，化学平衡的判据式可写成

$$\Delta_r G_{m,k} = \Delta_r G_{m,k}^{\ominus} + RT\ln\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{f_i}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{ki}} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.45}$$

反应 k 的标准平衡常数为

$$K_k^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{m,k}^{\ominus}}{RT}\right) \tag{3.46}$$

最后,化学平衡的判据式可表示为

$$\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{f_i}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{ki}} - K_k^{\ominus} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.47}$$

当线性独立反应方程组确定后,R 个反应的标准平衡常数 $K_k^{\ominus}$ 仅与系统温度有关。组分逸度 f_i 是组成的函数,应用质量平衡方程式(3.34)可将式(3.47)表示为 R 个反应进度 ξ_k 的函数。因此,式(3.47)是含有 R 个未知数 ξ_k 的一个由 R 个方程组成的非线性方程组。求解方程组式(3.47),再利用质量平衡方程式就可得到化学平衡时各反应组分的量 n_i。

当气体混合物按理想气体处理时,组分逸度为:

$$f_i = py_i = p\frac{n_i}{n} \tag{3.48}$$

则式(3.47)可写成:

$$\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_k}\left(\frac{1}{n}\right)^{\nu_k}\prod_{i=1}^{N} n_i^{\nu_{ki}} - K_k^{\ominus} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.49}$$

式中
$$\nu_k = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ki} \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.50}$$

ν_k 称为第 k 个反应的量的变化。

式(3.49)的对数形式可表示为:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ki}\ln n_i - \nu_k \ln n + \nu_k \ln\frac{p}{p^{\ominus}} - \ln K_k^{\ominus} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.51}$$

利用质量平衡方程式(3.34),式(3.51)中的 n_i 及 n 可用 R 个反应进度 ξ_k 取代。因此,在系统温度、压力及反应组分的初始量已知的条件下,方程式(3.51)的左端是 R 个反应进度 $\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_R$ 的函数。将(3.51) 中与 ξ 无关的常数项合并,令

$$C_k = \nu_k \ln\frac{p}{p^{\ominus}} - \ln K_k^{\ominus} \tag{3.52}$$

于是,化学平衡方程式可以写成

$$f_k(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_R) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ki}\ln n_i - \nu_k \ln n + C_k = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{3.53}$$

这是个非线性方程组,共有 R 个方程,未知数为 R 个反应进度。为了求得非线性方程组的解,可用各种数值解法。

上述计算化学平衡的方法,通常称为平衡常数法,详细的计算方法将在 3.3.1 与 3.4.1 中介绍。

2. 用组分系数矩阵表示质量平衡

在一个封闭的反应系统中,每种元素的原子数是不变的。当反应系统处于初始状态时,反应组分与元素的原子之间的质量衡算为

$$\sum_{i=1}^{N} \eta_{ij} n_i^0 = b_j \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{3.54}$$

式中 b_j 是反应系统中 j 种元素原子的量。在化学反应过程中,各种原子的量是守恒的,始终有

$$\sum_{i=1}^{N} \eta_{ij} n_i = b_j \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{3.55}$$

这就是用组分系数矩阵表示的质量平衡方程。

封闭系统在恒温恒压不做非体积功的条件下,化学平衡时系统的吉氏函数最小。均相系统的吉氏函数由式(3.26)给出,即

$$G_{T,p,W'=0} = G(\boldsymbol{n}) = \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i \tag{3.56}$$

这样计算化学平衡的问题就转化为求式(3.56)函数的极小值问题。它是在质量平衡方程式(3.55)的约束条件下,对于给定的 T、p,求出使式(3.56)的函数 G 最小时的一组 n_i 值。这种求解化学平衡的方法叫最小 G 值法。具体计算时,通常采用拉格朗日代定乘子法求解。详细的算法,将在 3.4.2 中介绍。

3.2 标准平衡常数

在 3.1.4 中,介绍了计算化学平衡的两种方法。这两种方法都涉及标准状态时的某些热力学函数的计算。平衡常数法需要计算每个反应的标准摩尔反应吉氏函数或标准平衡常数;最小 G 值法则需要各反应组分的标准化学势。这些标准的热力学函数值,只取决于物质的本性、反应的本性与温度。

如果能测定各物质热力学函数的绝对值是最好的方法,这对可测定的量是可行的,但对那些不能测得绝对值的量(如焓、吉氏函数、化学势等)就不可行。由于实际应用中都是热力学函数的差值,故通常采用确定热力学函数相对值的方法加以解决。

例如,引入纯物质的标准摩尔生成热力学函数,就是相对于元素的稳定单质而言的。物质的标准摩尔生成热力学函数,是由最稳定的单质生成该物质时的标准摩尔反应热力学函数,符号用 $\Delta_f X_m^\ominus$。实际上,物质的标准摩尔生成热力学函数是用一个特定生成反应的标准摩尔反应热力学函数定义的,它本身就是热力学函数

的差值。

对于任意反应 $0=\sum_B \nu_B B$，可由反应物和产物的标准摩尔生成热力学函数 $\Delta_f X_{m,B}^{\ominus}$ 计算标准摩尔反应热力学函数 $\Delta_r X_m^{\ominus}$，它们之间存在下列关系：

$$\Delta_r X_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f X_{m,B}^{\ominus}(T) \tag{3.57}$$

计算标准平衡常数的基本公式是 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$，只要知道标准摩尔反应吉氏函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，立即可得标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) \tag{3.58}$$

根据式(3.57)，标准摩尔反应吉氏函数又可由各组分的标准摩尔生成吉氏函数来计算：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^{\ominus}(T) \tag{3.59}$$

用最小 G 值法计算化学平衡时，需要知道各反应组分在反应温度下的标准化学势，进而由各反应组分的化学势，计算反应系统的吉氏函数 G。由于标准化学势 $\mu_i^{\ominus}$、化学势 μ_i 和吉氏函数 G 的绝对数值无法得到，只能用各物质的热性质数据计算得到标准化学势的相对值，进而计算吉氏函数 G 的相对数值。显然，吉氏函数 G 是采用绝对值还是相对值表示，对用最小吉氏函数法作为化学平衡的判据是没有任何影响的。

根据标准摩尔反应吉氏函数的定义：$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}(T)$，并与式(3.59)相比较，可得反应组分的标准化学势的相对值：

$$\mu_B^{\ominus}(T,\text{相对值}) = \Delta_f G_{m,B}^{\ominus}(T) \tag{3.60}$$

上式表明，可用标准摩尔生成吉氏函数表示标准化学势即标准摩尔吉氏函数的相对值。为了表示的方便，本章中利用热性质数据计算得到反应组分的标准化学势 $\mu_i^{\ominus}$，进而计算得到的化学势 μ_i 和反应系统的吉氏函数 G 均是相对值，而不再另加说明。

化学平衡热力学理论的最大贡献，在于开辟了应用热性质数据从理论上计算平衡常数及其随温度变化的途径。这不仅节省了大量实验时间，更重要的是大大提高了平衡常数的准确度，使许多实验难以准确测定的平衡常数得以解决。因此，对确定的反应系统，当反应温度已知时，可用热性质数据计算得到反应的标准平衡常数与反应组分的标准化学势。此外，平衡常数的理论计算还有另一条有效途径，它是在光谱数据或量子力学提供的微观物质特性的基础上，应用统计力学原理进行计算的。

3.2.1 由热性质数据计算平衡常数

1. 标准平衡常数

如果已知反应温度下各反应组分的标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G^{\ominus}_{m,B}(T)$，由式(3.58)就能计算标准平衡常数。由此，编制了由标准摩尔生成吉氏函数计算标准平衡常数的过程 Mk1 与过程 Mkm，框图见图 3－5 和图 3－6。前者用于单个反应，后者用于多个反应同时发生的系统。

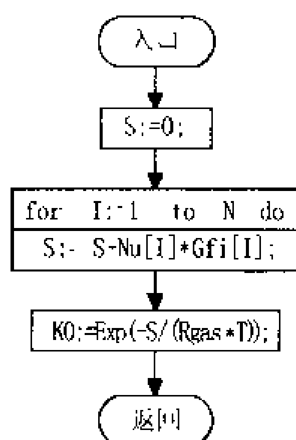


图 3－5 过程 Mk1 的框图

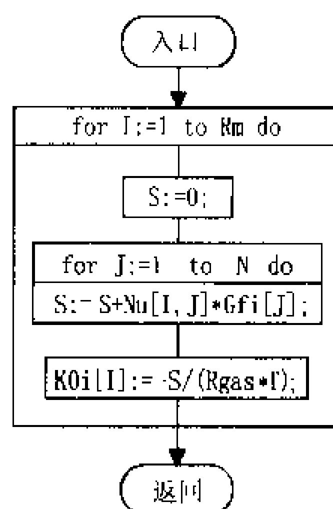


图 3－6 过程 Mkm 的框图

过程 Mk1 的功能参数表如下：

过 程 名　　Mk1

功　　能　　由标准摩尔生成吉氏函数计算单个反应的标准平衡常数。

入口参数　　N:Byte，反应组分数。

　　　　　　Nu:ArrayM，化学计量数。

　　　　　　T:Real，反应温度，K。

出口参数　　K0:Real，反应的标准平衡常数。

全程常量　　Rgas。

全程变量　　Gfi:ArrayM(入)。

过程 Mkm 的功能参数表如下：

过 程 名　　Mkm

功　　能　　由标准摩尔生成吉氏函数计算多个反应的标准平衡常数。

入口参数　　N:Byte，反应组分数。

　　　　　　Rm:Byte，独立反应数。

　　　　　　Nu:ArrayMM，化学计量系数矩阵。

T:Real,反应温度,K。

出口参数　K0i:ArrayM,标准平衡常数的自然对数。

全程常量　Rgas。

全程变量　Gfi:ArrayM(入)。

根据吉氏函数的定义 $G=H-TS$,对恒温下的化学反应,标准摩尔反应吉氏函数为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(T)-T\Delta_r S_m^\ominus(T) \tag{3.61}$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为标准摩尔反应焓,$\Delta_r S_m^\ominus$ 为标准摩尔反应熵,可由各反应物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵按下式计算,

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\sum\nolimits_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(T) \tag{3.62}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\sum\nolimits_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(T) \tag{3.63}$$

物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵可从有关手册中查得,但查得的数据通常是某一温度 T_0 时的数据,例如298.15K时的数据,由此计算得到的标准摩尔反应焓和标准摩尔反应熵也是温度 T_0 时的数据。为了求得任意温度 T 时的数据,根据热力学关系式,由 $(\partial H_m/\partial T)_p=C_{p,m}$ 可得

$$\frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT}=\sum\nolimits_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)=\Delta_r C_{p,m}^\ominus \tag{3.64}$$

式中

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus=\sum\nolimits_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) \tag{3.65}$$

同样,由 $(\partial S_m/\partial T)_p=C_{p,m}/T$,可得

$$\frac{d\Delta_r S_m^\ominus}{dT}=\frac{\sum\nolimits_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)}{T}=\frac{\Delta_r C_{p,m}^\ominus}{T} \tag{3.66}$$

由式(3.64)、(3.66)就可得到任意温度 T 时标准摩尔反应焓和标准摩尔反应熵:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(T_0)+\int_{T_0}^{T}\Delta_r C_{p,m}^\ominus dT \tag{3.67}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\Delta_r S_m^\ominus(T_0)+\int_{T_0}^{T}(\Delta_r C_{p,m}^\ominus/T)dT \tag{3.68}$$

为计算方便,引入函数 $F_{HS}(T_0,T_1,f(T))$ 表示有关定积分,令

$$F_{HS}(T_0,T_1,f(T))=\int_{T_0}^{T_1}f(T)dT \tag{3.69}$$

其中,T 为积分变量,T_1、T_0 为积分的上下限,$f(T)$ 为被积函数。

如热容方程采用式(1.176)的形式,即

$$C_{p,m,i}^\ominus=a_i+b_iT+c_iT^2+d_iT^3$$

相应有

$$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3 \tag{3.70}$$

式中

$$\Delta_r a = \sum\nolimits_B \nu_B a_B, \Delta_r b = \sum\nolimits_B \nu_B b_B, \Delta_r c = \sum\nolimits_B \nu_B c_B, \Delta_r d = \sum\nolimits_B \nu_B d_B \tag{3.71}$$

由此可得

$$\begin{aligned} F_{HS}(T_0, T_1, \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}) &= \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r C_{p,m}^{\ominus} \mathrm{d}T \\ &= \int_{T_0}^{T_1} (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3) \mathrm{d}T \\ &= \Delta_r a(T_1 - T_0) + \frac{\Delta_r b}{2}(T_1^2 - T_0^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T_1^3 - T_0^3) \\ &\quad + \frac{\Delta_r d}{4}(T_1^4 - T_0^4) \end{aligned} \tag{3.72}$$

于是,任意温度 T 时标准摩尔反应焓可表示为

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T_0) + F_{HS}(T_0, T, \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}) \tag{3.73}$$

同样可得

$$\begin{aligned} F_{HS}(T_0, T_1, \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}/T) &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}}{T} \mathrm{d}T \\ &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{(\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3)}{T} \mathrm{d}T \\ &= \Delta_r a \ln \frac{T_1}{T_0} + \Delta_r b(T_1 - T_0) + \frac{\Delta_r c}{2}(T_1^2 - T_0^2) \\ &\quad + \frac{\Delta_r d}{3}(T_1^3 - T_0^3) \end{aligned} \tag{3.74}$$

于是,任意温度 T 时标准摩尔反应熵可表示为,

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta_r S_m^{\ominus}(T_0) + F_{HS}(T_0, T, \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}/T) \tag{3.75}$$

根据上述原理及计算公式,编制了由反应组分的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵计算标准平衡常数的过程 Hk1,框图见图 3-7。由图可知,过程 Hk1 中需调用过程 Fhs,过程 Fhs 是用来计算函数 F_{HS} 的值。

过程 Hk1 的功能参数表如下:

过 程 名　　Hk1

功　　能	由标准摩尔生成焓，标准摩尔熵计算单个反应的标准平衡常数。
入口参数	N：Byte，反应组分数。
	Nu：ArrayM，化学计量数。
	T：Real，反应温度，K。
出口参数	K0：Real，反应的标准平衡常数。
全程常量	Rgas，T298。
全程变量	Hfi，S0i：ArrayM（入）。
	Cp0i：ArrayM3（入）。
调用过程	Fhs。

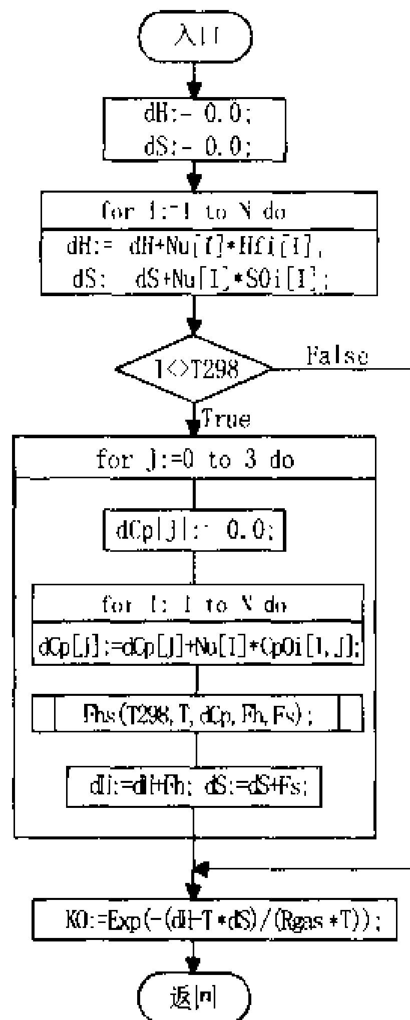


图3-7　过程Hk1的框图

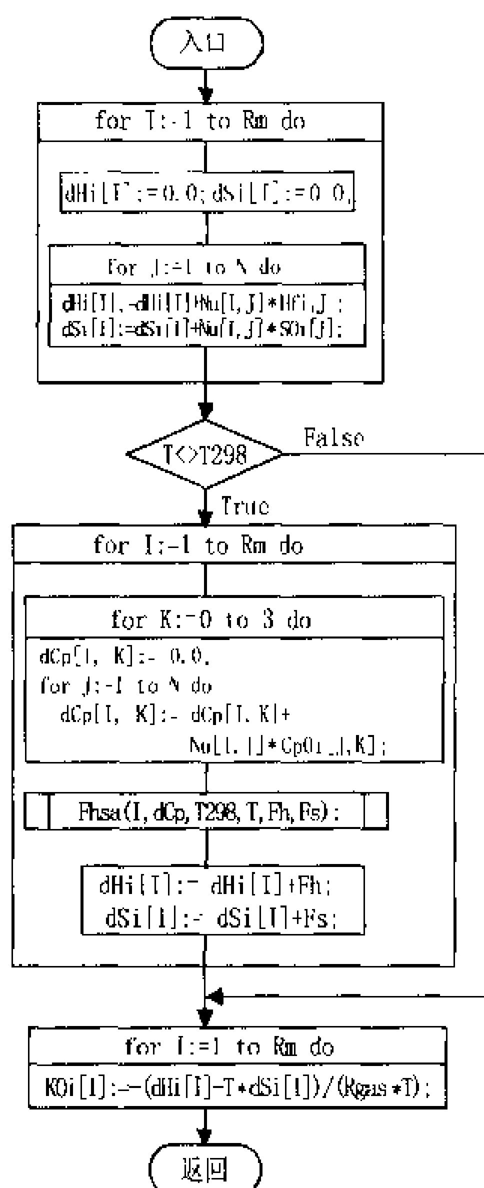


图3-8　过程Hkm的框图

上述标准平衡常数的计算方法,同样能用于多个反应同时发生的系统,计算各反应的标准平衡常数。这时,需要知道反应系统中 R 个线性独立反应的化学计量系数矩阵,然后由各反应的化学计量数分别计算各自的标准平衡常数。当然,这也可以通过用各反应的化学计量数分别调用过程 Hk1 来得到 R 个反应的标准平衡常数。但为了求解多个反应化学平衡的方便,编制了计算多个反应标准平衡常数的过程 Hkm,框图见图 3-8。由图可知,过程 Hkm 中需调用过程 Fhsa,过程 Fhsa 是用来计算各个反应的函数 F_{HS}的值。

过程 Hkm 的功能参数表如下:

过 程 名　Hkm

功　　能　由标准摩尔生成焓、标准摩尔熵计算多个反应的标准平衡常数。

入口参数　N:Byte,反应组分数。

　　　　　Rm:Byte,独立反应数。

　　　　　Nu:ArrayMM,化学计量系数矩阵。

　　　　　T:Real,反应温度,K。

出口参数　K0i:ArrayM,标准平衡常数的自然对数。

全程常量　Rgas,T298。

全程变量　Hfi,S0i:ArrayM(入)。

　　　　　Cp0i:ArrayM3(入)。

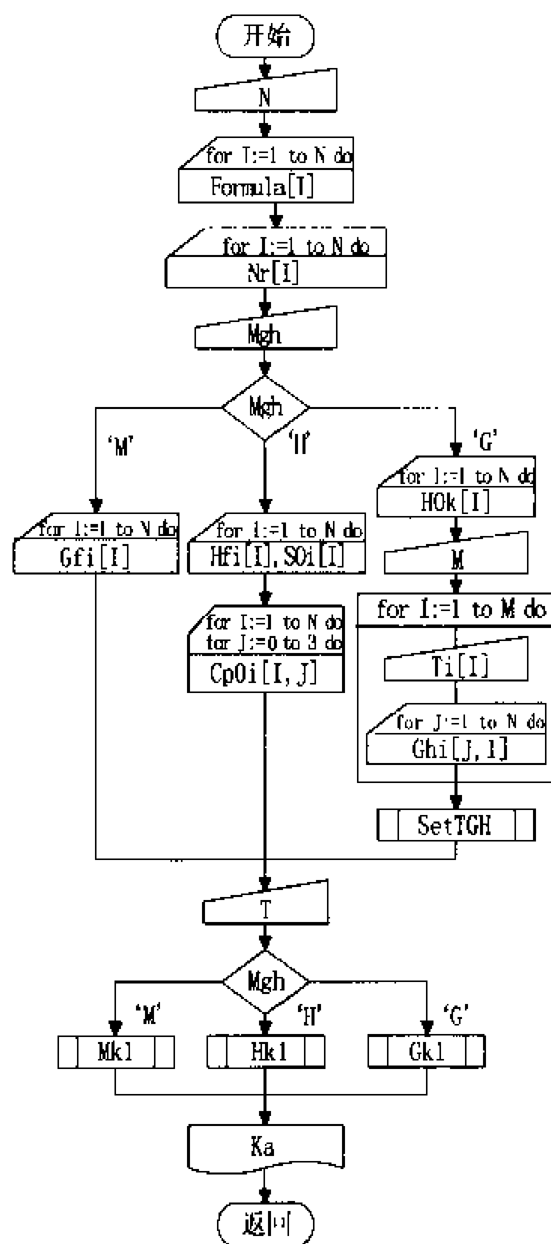
调用过程　Fhsa。

计算化学反应标准平衡常数的主程序框图见图 3-9 与图 3-10。前者用于单个反应,后者用于多个反应同时发生的系统。主程序按以下顺序进行:(1) 输入反应组分数 N,对多个反应还需独立反应数 Rr,输入反应组分的名称,一般取其分子式,各反应的化学计量系数矩阵,对单一反应为一维数组,对多个反应为二维数组。(2) 输入方法控制参数 Mgh,已知标准摩尔生成吉氏函数时 Mgh='M',已知标准摩尔生成焓和标准摩尔熵时 Mgh='H'。然后输入对应方法的已知数据,即标准热力学函数。当 Mgh='M'时,输入各反应组分的标准摩尔生成吉氏函数 Gfi[N];当 Mgh='H'时,输入各组分的标准摩尔生成焓 Hfi[N]、标准摩尔熵 S0i[N]和标准摩尔定压热容方程系数 Cp0i[N,3]。(3) 输入反应温度 T。(4) 数据输入结束后,根据控制参数 Mgh 和反应个数的不同情况,分别调用过程 Mk1 或 Hk1、Mkm 或 Hkm 即可计算得到反应的标准平衡常数。(5) 打印计算结果后程序结束。

2. 标准化学势

物质的生成吉氏函数可用下式表示:

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\ominus(T) &= \Delta_f H_m^\ominus(T) - T\Delta S_m^\ominus(T) \\ &= \Delta_f H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_{p,m}^\ominus \mathrm{d}T - TS_m^\ominus(T_0) - T\int_{T_0}^{T}(C_{p,m}^\ominus/T)\mathrm{d}T\end{aligned} \tag{3.76}$$



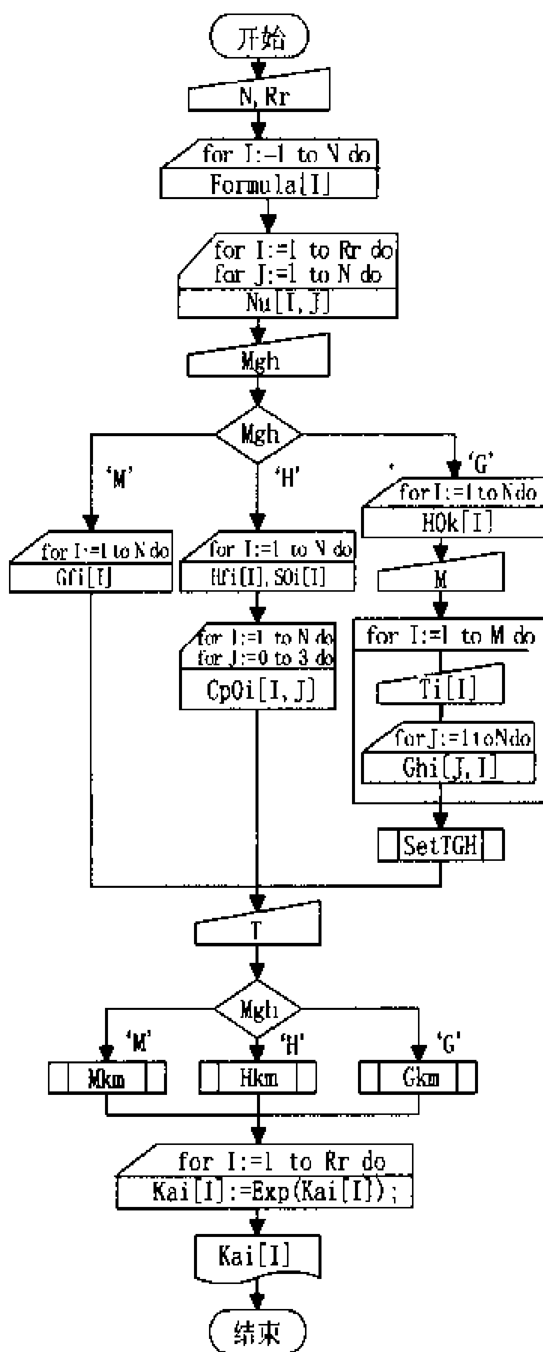


图 3-9 单个反应标准平衡常数计算的主程序框图

图 3-10 多个反应标准平衡常数计算的主程序框图

由式(3.69)的函数 F_{HS}定义得

$$F_{HS}(T_0,T_1,C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus})=\int_{T_0}^{T_1}C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}\mathrm{d}T$$

$$=a(T_1-T_0)+\frac{b}{2}(T_1^2-T_0^2)$$

$$+\frac{c}{3}(T_1^3-T_0^3)+\frac{d}{4}(T_1^4-T_0^4) \qquad (3.77)$$

物质的生成焓可表示为,

$$\Delta_f H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)=\Delta_f H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0)+F_{HS}(T_0,T,C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}) \qquad (3.78)$$

同样,

$$F_{HS}(T_0,T_1,C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}/T)=\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}}{T}\mathrm{d}T$$

$$=a\ln\frac{T_1}{T_0}+b(T_1-T_0)+\frac{c}{2}(T_1^2-T_0^2)$$

$$+\frac{d}{3}(T_1^3-T_0^3) \qquad (3.79)$$

物质的标准熵可表示为,

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_0)+F_{HS}(T_0,T,C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}/T) \qquad (3.80)$$

根据上述计算方法,编制了由反应组分的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵计算标准化学势的过程 Hmu,框图见图 3－11。由图可知,过程 Hmu 中也需调用过程 Fhsa 用来计算各个反应组分的函数 F_{HS}的值,与前不同的是被积函数为 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$及 $C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}/T$。

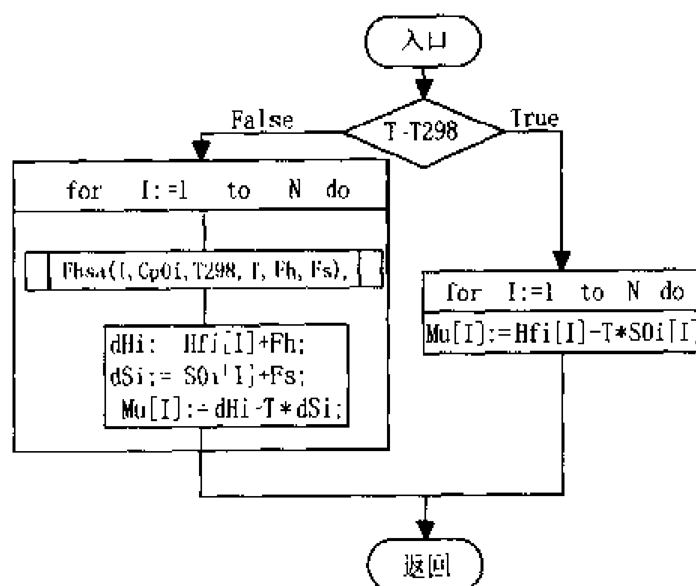


图 3－11 过程 Hmu 的框图

过程 Hmu 的功能参数表如下：

过 程 名	Hmu
功　　能	由标准摩尔生成焓、标准摩尔熵计算反应组分的标准化学势。
入口参数	N:Byte,反应组分数。
	T:Real,反应温度,K。
出口参数	Mu:ArrayM,反应组分的标准化学势,J·mol⁻¹。
全程常量	T298。
全程变量	Hfi,S0i:ArrayM(入)。
	Cp0i:ArrayM3(入)。
调用过程	Fhsa。

3.2.2 由统计热力学函数计算平衡常数

标准摩尔吉布斯自由能函数的定义是$[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T$,其中$G_m^\ominus(T)$是温度$T$时物质的标准摩尔吉氏函数,$H_m^\ominus(0K)$是温度为0K时的标准摩尔生成焓。标准摩尔吉布斯自由能函数可由统计力学方法求得,许多物质在不同温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数值已经汇编成表格,可从有关手册中查得。调用数据库单元 Basedata 中的 GetStatist 过程,可得到一些常见物质在 298.15～1200K 范围内几个温度下的标准摩尔吉布斯自由能函数值以及 0K 时的标准摩尔生成焓。数据库的使用方法详见第一章。

1. 标准平衡常数

利用标准摩尔吉布斯自由能函数以及 0K 时的标准摩尔生成焓,可求得标准摩尔反应吉氏函数。计算公式推演如下：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T) &= \sum\nolimits_B \nu_B G_{m,B}^\ominus(T)\\ &= \sum\nolimits_B \nu_B(G_{m,B}^\ominus(T)-H_{m,B}^\ominus(0K))+\sum\nolimits_B \nu_B H_{m,B}^\ominus(0K)\\ &= T\Delta_r\left(\frac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)}{T}\right)+\Delta_r H_m^\ominus(0K)\end{aligned}\tag{3.81}$$

式中,$\Delta_r H_m^\ominus$ 为0K时的标准摩尔反应焓,可由下式计算：

$$\Delta_r H_m^\ominus(0K)=\sum\nolimits_B \nu_B H_{m,B}^\ominus(0K)\tag{3.82}$$

式(3.81)中

$$\Delta_r\left(\frac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)}{T}\right)=\sum\nolimits_B \nu_B\left(\frac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)}{T}\right)_B\tag{3.83}$$

由标准平衡常数的定义式可得

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{1}{R}\left[\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(0K)}{T} + \Delta_r\left(\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right)\right] \tag{3.84}$$

由于温度对标准摩尔吉布斯自由能函数的影响不大，通常可用温度间隔为100K的两个值作线性内插来求得。为便于使用，可根据输入的标准摩尔吉布斯自由能函数的数据点数，按不同情况通过内插法求得所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值。当数据点数为1时，要求输入反应温度下的标准摩尔吉布斯自由能函数；当数据点数为2时，计算的温度必须在输入的两个温度之间，这时标准摩尔吉布斯自由能函数由线性内插来求得。若以T_1、T_2表示输入的两个温度，$G(T_1)$、$G(T_2)$表示输入的两个标准摩尔吉布斯自由能函数，则温度T时的标准摩尔吉布斯自由能函数$G(T)$，由下式计算：

$$G(T) = G(T_1) + \frac{G(T_2) - G(T_1)}{T_2 - T_1}(T - T_1) \tag{3.85}$$

当数据点数大于2时，寻找最接近所需温度的三个点，由抛物线内插法求所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数$G(T)$，由下式计算：

$$G(T) = \frac{(T - T_2)(T - T_3)}{(T_1 - T_2)(T_1 - T_3)}G(T_1) + \frac{(T - T_1)(T - T_3)}{(T_2 - T_1)(T_2 - T_3)}G(T_2) + \frac{(T - T_1)(T - T_2)}{(T_3 - T_1)(T_3 - T_2)}G(T_3) \tag{3.86}$$

由已知的标准摩尔吉布斯自由能函数的数据，通过内插法求所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值，已编制成过程Gk，供其他过程调用。过程Gk的框图见图3-12，过程对贮存在单元变量中的标准摩尔吉布斯自由能函数的已知数据(包括温度的点数Mtgh、各点温度Tgh[M]和各组分在对应温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数值Ghi[N,M])，按温度点数Mtgh的不同情况，通过内插求得所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值。

根据以上计算公式，编制了由标准摩尔吉布斯自由能函数计算标准平衡常数的过程Gk1与过程Gkm，框图见图3-13和图3-14。前者用于单个反应，后者用于多个反应同时发生的系统。由过程框图可见，过程内首先调用过程Gk按不同情况由已知的标准摩尔吉布斯自由能函数数据求得所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值。然后，按式(3.84)计算反应的标准平衡常数。

过程Gk1的功能参数表如下：

过 程 名　Gk1

功　　能　由标准摩尔吉布斯自由能函数计算单个反应的标准平衡常数。

入口参数　N:Byte，反应组分数。

　　　　　Nu:ArrayM，化学计量数。

T:Real,反应温度,K。

出口参数　K0:Real,标准平衡常数。

全程常量　Rgas。

全程变量　H0k:ArrayM (入)。

调用过程　Gk。

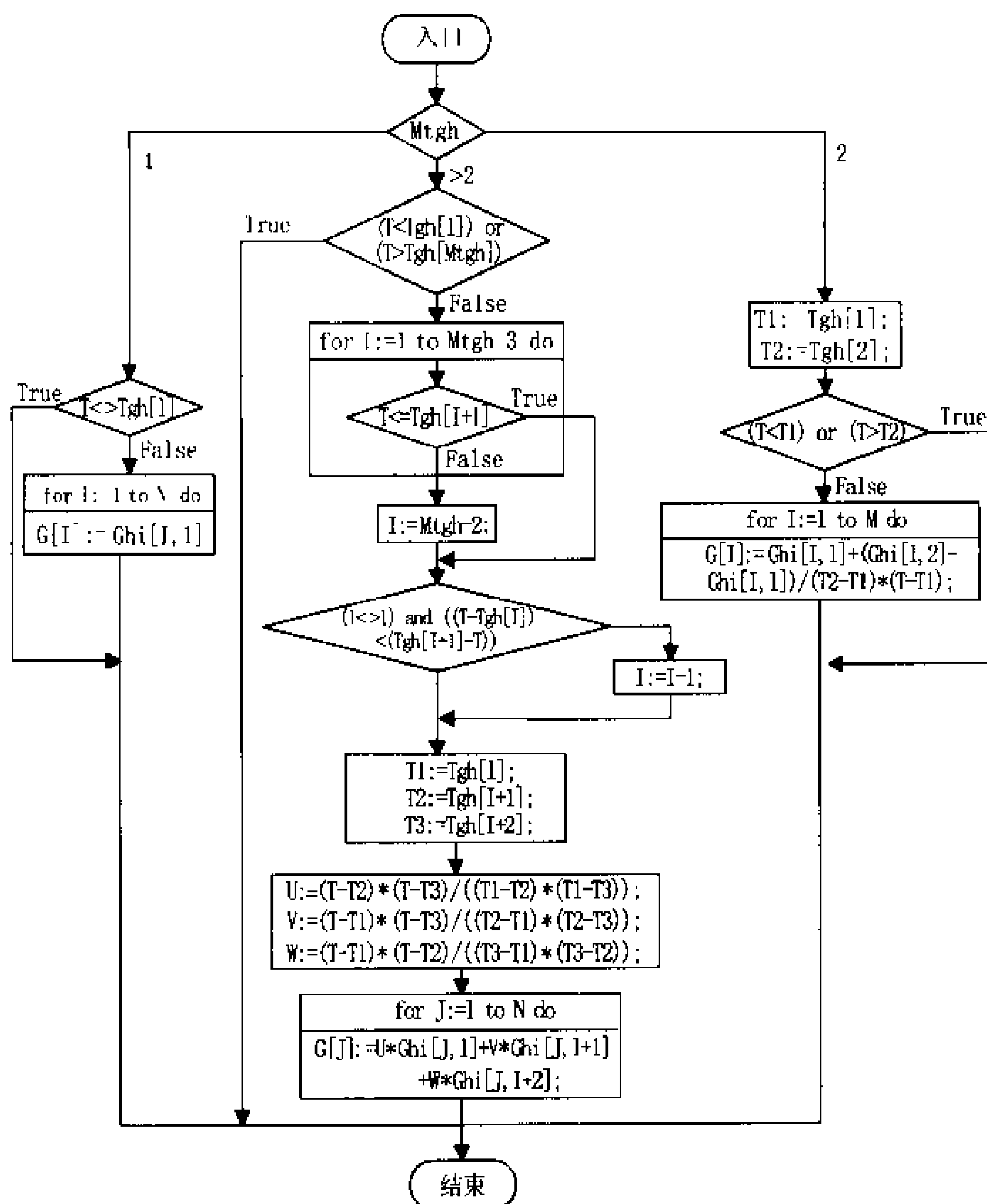


图 3-12　过程 Gk 的框图

过程 Gkm 的功能参数表如下：

过 程 名　Gkm

功　　能　由标准摩尔吉布斯自由能函数计算多个反应的标准平衡常数。

入口参数　N:Byte,反应组分数。
　　　　　Rm:Byte,独立反应数。
　　　　　Nu:ArrayMM,化学计量系数矩阵。
　　　　　T:Real,反应温度,K。
出口参数　K0i:ArrayM,标准平衡常数的自然对数。
全程常量　Rgas。
全程变量　H0k:ArrayM(入)。
调用过程　Gk。

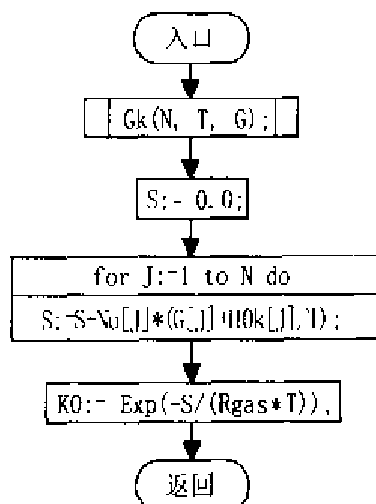


图 3-13　过程 Gk1 的框图

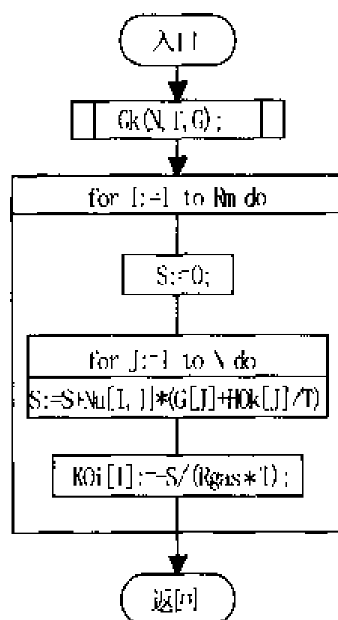


图 3-14　过程 Gkm 的框图

图 3-9 和图 3-10 的主程序框图已包括了由标准摩尔吉布斯自由能函数计算化学反应标准平衡常数。主程序中要调用过程 SetTGH,SetTGH 过程把标准摩尔吉布斯自由能函数数据赋值给单元变量 Mtgh,Tgh[M],Ghi[N,M],提供给有关过程使用。由图可见,与其他方法不同的是,这时类型控制参数 Mgh='G';需要输入各组分 0K 时的标准摩尔生成焓 H0k[N];接着输入标准摩尔吉布斯自由能函数数据,包括温度的点数 M、各点温度 Ti[M]及各组分在对应温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数 Ghi[N,M],并通过调用过程 SetTGH 将以上数据赋值给单元变量 Mtgh,Tgh[M],Ghi[N,M]。数据输入结束后,根据反应个数的不同情况,调用过程 Gk1 或 Gkm 即可算得反应的标准平衡常数。打印结果后程序结束。

2. 标准化学势

若将反应的标准摩尔吉布斯自由能函数的定义式(3.44)与式(3.81)比较,可

得到标准化学势的计算公式：

$$\mu_B^{\ominus}(T) = H_{m,B}^{\ominus}(0K) + T\left(\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right)_B \tag{3.87}$$

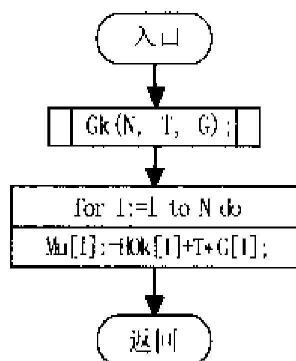


图 3-15　过程 Gmu 框图

根据式(3.87)，编制了利用标准摩尔吉布斯自由能函数计算标准化学势的计算过程 Gmu，框图见图 3-15。由过程框图可见，过程内首先调用过程 Gk，按不同情况由已知的标准摩尔吉布斯自由能函数数据求得所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值。然后，按式(3.87)计算反应组分的标准化学势。

过程 Gmu 的功能参数表如下：

过 程 名　　Gmu

功　　能　　由标准摩尔吉布斯自由能函数计算各反应组分的标准化学势。

入口参数　　N：Byte，反应组分数。

　　　　　　T：Real，反应温度，K。

出口参数　　Mu：ArrayM，标准化学势，$J \cdot mol^{-1}$。

全程变量　　H0k：ArrayM(入)。

调用过程　　Gk。

通过以上讨论，介绍了一些利用物质的热性质和标准热力学函数数据得到反应的标准平衡常数与反应组分标准化学势的方法。为了化学平衡计算的方便，现定义一个枚举类型 GHType，该集合中的元素分别对应不同的数据来源及计算方法，定义如下：

GHType = (ghK, ghM, ghH, ghG);

在某些过程中，参数被设定为类型 GHType，例如常使用参数 GH:GHType，过程中将它作为控制参数，用于选择输入的热性质和标准热力学函数数据的类型，通过它控制程序的流向，调用有关过程计算标准平衡常数及反应组分的标准化学势。

表 3-1 列出 GHType 变量取不同值时，需输入的热性质和标准热力学函数数据，以及调用有关过程分别求算单个反应及多个反应的标准平衡常数及反应组分的标准化学势的对应情况。

需要对表 3-1 作进一步说明的是，当 GHType 变量的取值为 ghK 时，直接输入反应的标准平衡常数。当 GHType 变量的取值为 ghM 或 ghH 时，需要输入各组分的标准摩尔生成吉氏函数 Gfi[N]或标准摩尔生成焓 Hfi[N]、标准摩尔熵 S0i[N]、标准摩尔定压热容方程系数 Cp0i[N,3]，这些变量均作为全程变量，有关过程使用这些全程变量求算反应的标准平衡常数及反应组分的标准化学势。当 GHType 变量的取值为 ghM 及求反应组分的标准化学势时，直接输入标准摩尔生

成吉氏函数,赋值给反应组分的标准化学势。当 GHType 变量的取值为 ghG 时,需要输入各组分 0K 时的标准摩尔生成焓 H0k[N],标准摩尔吉布斯自由能函数数据,包括温度的点数 M、各点温度 Ti[M]及各组分在对应温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数 Ghi[N,M],并通过调用过程 SetTGH 将以上数据赋值给单元变量 Mtgh,Tgh[M],Ghi[N,M],有关过程使用这些单元变量求算反应的标准平衡常数及反应组分的标准化学势。

表 3-1 枚举类型 GHType 变量

GHType 变量的取值	需输入的热性质数据和标准热力学函数	需调用的过程		
		单个反应的标准平衡常数	多个反应的标准平衡常数	反应组分的标准化学势
ghK	标准平衡常数	直接输入	直接输入	—
ghM	标准摩尔生成吉氏函数	Mk1	Mkm	直接输入
ghH	标准摩尔生成焓,标准摩尔熵,标准摩尔定压热容方程系数	Hk1	Hkm	Hmu
ghG	数据点数,各点温度,标准摩尔吉布斯自由能函数,0K 时的标准摩尔生成焓	Gk1	Gkm	Gmu

3.2.3 温度对平衡常数的影响

前面介绍了用标准摩尔生成焓和标准摩尔熵计算不同温度时的标准平衡常数,计算的准确度主要取决于各反应组分的标准摩尔定压热容方程式的准确程度。实际上,可以通过实验测定获得化学反应在不同温度时的标准平衡常数值。有些手册也给出了一些工业上重要的化学反应在不同温度时的平衡常数值,或绘出了平衡常数与温度的曲线关系图。若把这些数据关联成经验方程式,就能直接地表示平衡常数随温度变化的关系,便于计算时使用。

根据范特荷甫方程,标准平衡常数与温度的关系为

$$\mathrm{d}\ln K^{\ominus}/\mathrm{d}T = \Delta_r H_m^{\ominus}/(RT^2) \tag{3.88}$$

显然,如果 $\Delta_r H_m^{\ominus}>0$,为吸热反应,则 $\mathrm{d}\ln K^{\ominus}/\mathrm{d}T>0$,$K^{\ominus}$随温度升高而增大;反之若 $\Delta_r H_m^{\ominus}<0$,为放热反应,则 $K^{\ominus}$随温度升高而减小。

将式(3.70)代入式(3.64),积分可得

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta H_0 + \Delta_r aT + \Delta_r bT^2/2 + \Delta_r cT^3/3 + \Delta_r dT^4/4 \tag{3.89}$$

式中 ΔH_0 是积分常数。将上式代入式(3.88),并进行不定积分,得

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta_r a}{R}\ln T + \frac{\Delta_r b}{2R}T + \frac{\Delta_r c}{6R}T^2 + \frac{\Delta_r d}{12R}T^3 + I \qquad (3.90)$$

式中 I 也是积分常数。为了便于使用,把上式改写为相同形式的多项式

$$\ln K^{\ominus}(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2\ln T + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 \qquad (3.91)$$

通常采用式(3.91)作为标准平衡常数与温度关系的经验方程式。当使用的温度范围不大时,也可用上式截断到某项的简化形式,如取到系数为 a_4 项的多项式。

针对式(3.91)的特点,引入以下变量:

$$y = \ln K^{\ominus}, x_0 = 1, x_1 = 1/T, x_2 = \ln T, x_3 = T, x_4 = T^2, x_5 = T^3 \qquad (3.92)$$

式(3.91)可表示为:

$$y = a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 \qquad (3.93)$$

或表示成:

$$y = \sum_{j=0}^{M} a_j x_j \qquad (3.94)$$

式中 $M \leqslant 5$。当 $M = 5$ 时,取式(3.93)的形式,当 $M < 5$ 时,取它的简化形式。用式(3.92)进行变量变换后,可采用多元线性回归方法拟合实验数据,求取多项式(3.94)的系数,进而得到标准平衡常数方程式(3.91)的系数值。多元线性回归过程 MLinear 在数值计算方法 Maths 单元中。

标准摩尔吉布斯自由能函数是温度的函数。在 3.2.2 中,某温度下的标准摩尔吉布斯自由能函数是采用内插法求得的。即利用几个温度下的已知值,由线性内插或抛物线插值法求取。显然,这种方法并不能全面地表示标准摩尔吉布斯自由能函数与温度的关系。为此,我们可以对各个温度下的数据,应用拟合方法求得标准摩尔吉布斯自由能函数与温度的经验关系式。

实践表明,标准摩尔吉布斯自由能函数与温度的关系可取如下形式:

$$-\left(\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \frac{a_3}{T} + \frac{a_4}{T^2} \qquad (3.95)$$

如令

$$y = -\left(\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right), x_0 = 1, x_1 = T, x_2 = T^2, x_3 = 1/T, x_4 = 1/T^2 \qquad (3.96)$$

则式(3.95)可表示成

$$y = a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \qquad (3.97)$$

上式相当于普遍式(3.94)中 $M = 4$ 的情况。拟合标准摩尔吉布斯自由能函数与

温度的关系式(3.95),除了使用式(3.96)进行变量变换这一差异外,其余的计算过程都与拟合标准平衡常数的关系式相同。于是,可以使用前面同样的方法,拟合求取式(3.97)的系数值,进而得到标准摩尔吉布斯自由能函数与温度关系式的系数值。

利用已知数据关联标准平衡常数、标准摩尔吉布斯自由能函数与温度关系式的主程序框图见图3-16。由图可见,输入的数据有:类型控制参数Mc(当关联标准平衡常数时Mc=1,当关联标准摩尔吉布斯自由能函数时Mc=2);数据组数N;

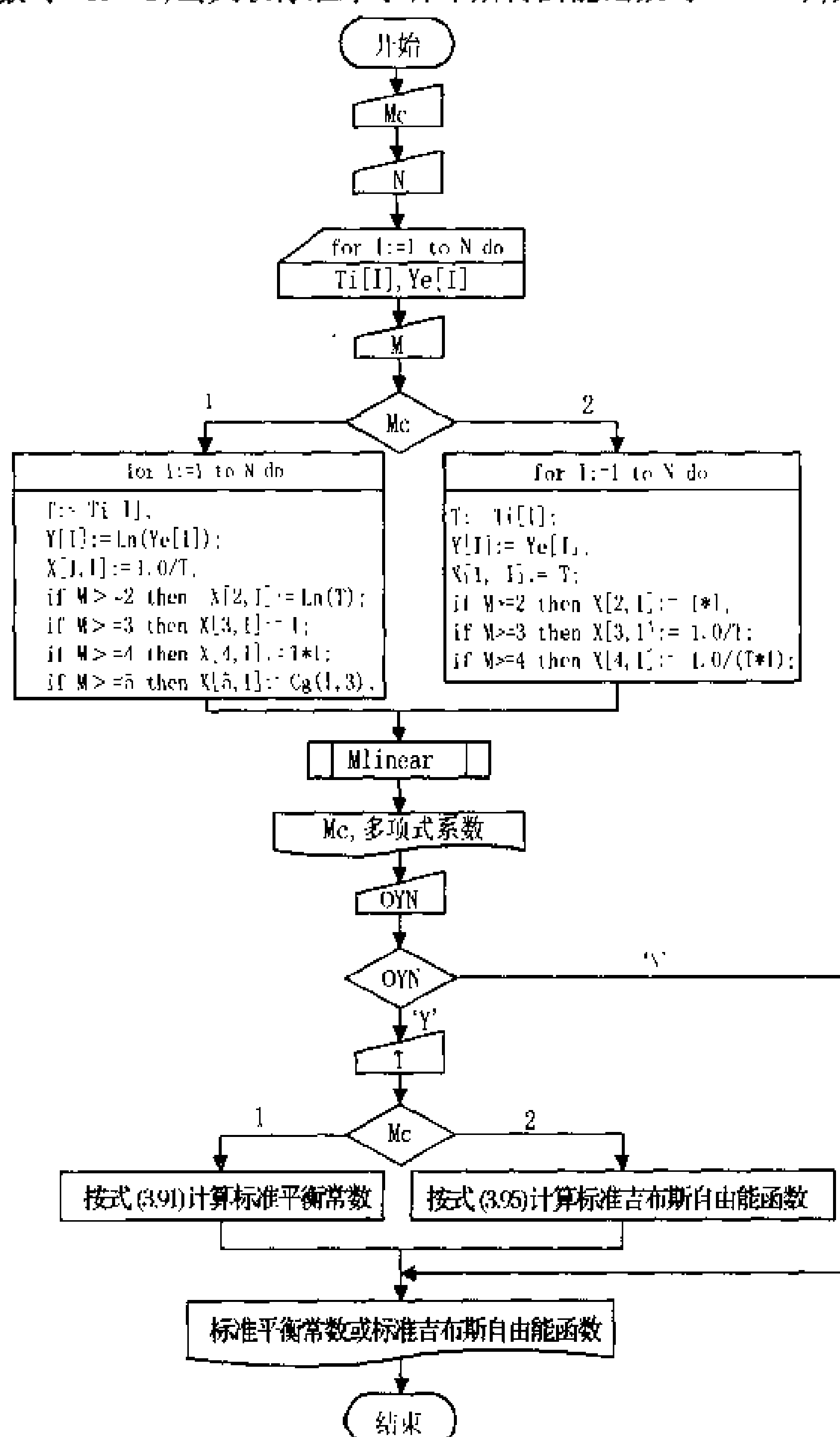


图3-16 标准平衡常数、标准吉布斯自由能函数与温度关系的多项式关联

各组的温度 Ti[N]以及对应的函数 Ye[N]。其中输入变量 Ye[N]，当 Mc = 1 时，对应于各温度的 $\ln K^{\ominus}$，当 Mc = 2 时，则对应于各组的标准摩尔吉布斯自由能函数值的负值。然后，输入式(3.94)中的 M 值。数据输入结束后，进行相应的变量变换，然后调用多元线性回归过程 MLinear，即可计算得到多项式系数，打印拟合结果。最后，输入控制参数 OYN，当 OYN 取'Y'时，表示需要计算其他温度的标准平衡常数值或标准摩尔吉布斯自由能函数值。这时需要输入温度 T，接着计算温度 T 时的标准平衡常数值或标准摩尔吉布斯自由能函数值，打印计算结果后程序结束。若 OYN 取'N'时，程序转至结束。

3.3　单一反应

3.3.1　等温反应

当反应系统中只有一个化学反应发生时，可采用平衡常数法进行化学平衡计算。当反应系统为气体混合物时，把 3.1.4 中建立的平衡方程式(3.49)用于单一反应得

$$\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu}\left(\frac{1}{n}\right)^{\nu}\prod_{i=1}^{N} n_i^{\nu_i} - K^{\ominus} = 0 \tag{3.98}$$

式中

$$\nu = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \tag{3.99}$$

ν 称为反应的量的变化。

根据质量平衡方程式，反应组分的量 n_i 及系统中物质的量 n 可表示成

$$\begin{cases} n_i = n_i^0 + \nu_i\xi \\ n = n^0 + \nu\xi \end{cases} \tag{3.100}$$

上式中

$$n^0 = \sum_{i=1}^{N} n_i^0$$

将式(3.100)代入式(3.98)得

$$\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu}\left(\frac{1}{n^0 + \nu\xi}\right)^{\nu}\prod_{i=1}^{N}(n_i^0 + \nu_i\xi)^{\nu_i} - K^{\ominus} = 0 \tag{3.101}$$

上式就是理想气体反应系统的化学平衡方程式。当反应温度、压力及反应组分的初始量确定后，方程式(3.101)的左端是反应进度 ξ 的函数，记为 $f(\xi)$。于是式(3.101)可以写成

$$f(\xi) = 0$$

化学平衡计算就是求解函数 $f(\xi)$ 的零点。求解得到平衡反应进度 ξ 后，再利用质

量平衡方程式(3.100),计算平衡时的 n_i、n。最后由 $y_i = n_i/n$ 计算平衡时各反应组分的摩尔分数。

方程式(3.101)是个非线性方程,通常是关于 ξ 的高次方程,宜采用数值法求解。现采用弦截法求解,迭代公式为

$$\xi^{(r+1)} = \xi^{(r)} - f(\xi^{(r)}) \frac{\xi^{(r)} - \xi^{(r-1)}}{f(\xi^{(r)}) - f(\xi^{(r-1)})} \tag{3.102}$$

迭代中,ξ 的增量

$$\Delta\xi = \xi^{(r+1)} - \xi^{(r)}$$

函数的增量

$$\Delta f = f(\xi^{(r+1)}) - f(\xi^{(r)})$$

迭代过程收敛的判据为增量 $\Delta\xi$ 或函数的相对增量 $\Delta f/f(\xi^{(r)})$ 的绝对值,小于某一指定的精度 ε,通常取 $\varepsilon = 10^{-6}$。

弦截法迭代求解要求给定反应进度 ξ 的两个初值,反应进度 ξ 的取值应该使所有反应组分的量 n_i 均为非负数,即必需满足以下条件:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i\xi \geqslant 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.103}$$

将反应组分区分成产物与反应物,对式(3.103)进行变换后得到

$$\begin{cases} \xi \geqslant -\dfrac{n_i^0}{\nu_i}, \text{对于产物 } \nu_i > 0 \\ \xi \leqslant -\dfrac{n_i^0}{\nu_i}, \text{对于反应物 } \nu_i < 0 \end{cases} \tag{3.104}$$

结合以上两种情况,反应进度 ξ 的取值必定在下式范围内:

$$\max\left(-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right)_{\text{产物}} \leqslant \xi \leqslant \min\left(-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right)_{\text{反应物}} \tag{3.105a}$$

假定至少有一个产物在初始混合物中不存在,即该产物的初始量等于零,那么

$$\max\left(-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right)_{\text{产物}} = 0 \tag{3.106}$$

令

$$\xi^* = \min\left(-\frac{n_i^0}{\nu_i}\right)_{\text{反应物}} \tag{3.107}$$

于是,不等式(3.105a)可写成

$$0 \leqslant \xi \leqslant \xi^* \tag{3.105b}$$

上式指出了反应进度 ξ 的范围,其取值只能在两个端值之间。当 ξ 取左端值时,对应于反应处于初始状态,ξ 取右端值时,对应于反应进行到某一反应物完全转化时的状态。实际的化学反应,其平衡状态只能在这两种极端状态之间。因此,可假定 ξ 的两个初值分别为 $\xi^{(0)} = 0.999\xi^*$,$\xi^{(1)} = 0.001\xi^*$。

在 ξ 的两个端值处，函数 $f(\xi)$ 的极限值为

$$\lim_{\xi \to 0} f(\xi) = K^{\ominus} \tag{3.108a}$$

$$\lim_{\xi \to \xi^{*}} f(\xi) = +\infty \tag{3.108b}$$

由此可见，在 ξ 的上述范围内函数 $f(\xi)$ 是一个上升函数，并在化学平衡时通过零点。

所有不参与反应的惰性气体，它们在反应计量方程中的化学计量数为零，对反应物质的量的变化无贡献，也不影响标准平衡常数。但是由于它们的加入会影响系统物质的总量及化学平衡时各组分的摩尔分数，因此会使化学平衡发生移动。由此可见，如果系统含有惰性气体时，需输入惰性气体的种数及惰性气体的初始量。

根据上述原理和计算方法，编制了单个反应化学平衡计算的过程 Crel，框图见图 3-17。由图可见，该过程包括三部分：第一部分是准备部分，进行与化学计量数及初始量有关的计算，如果系统含有惰性气体，它的初始量应计入系统总的初始量中。第二部分是根据入口参数枚举类型 GHType 变量 GH 的取值调用有关过程计算标准平衡常数。第三部分是按照选定初值的有关步骤设定反应进度的两个初值，采用弦截法求解 $f(\xi)$ 的零点，得到平衡反应进度，并计算化学平衡时各组分的量 n_i 及摩尔分数 y_i。

必须指出在设定反应进度的初值以及弦截法迭代的过程中，都涉及计算函数 $f(\xi)$ 的值。为此，根据式(3.101)，编制了计算 $f(\xi)$ 值的函数 Creleq，框图见图 3-18。过程 Crel 中将多次调用函数 Creleq，以获得 $f(\xi)$ 的值。

过程 Crel 的功能参数表如下：

过 程 名　Crel

功　　能　单个反应的化学平衡计算。

入口参数　N:Byte，反应组分数。

Nu:ArrayM，化学计量数。

N0:ArrayM，反应组分的初始量，mol。

T:Real，反应温度，K。

P:Real，反应压力，Pa。

GH:GHType，热性质数据的类型。

取 ghK 时，对应为标准平衡常数 K0。

取 ghM 时，对应为标准摩尔生成吉氏函数 Gfi。

取 ghH 时，对应为标准摩尔生成焓 Hfi 和标准摩尔熵 S0i。

取 ghG 时，对应为标准摩尔吉布斯自由能函数。

HaveInert:Boolean，选择有、无惰性气体，

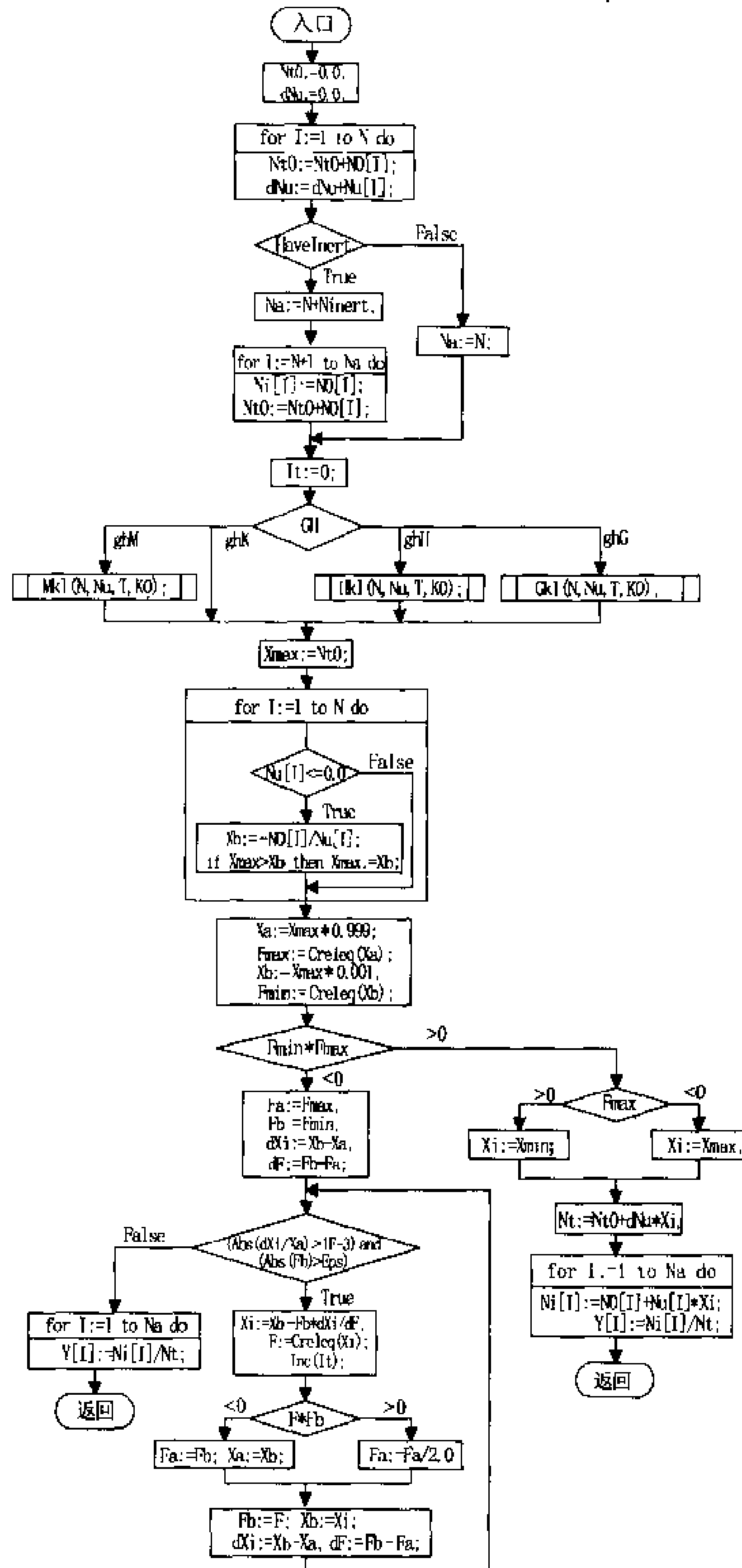


图 3-17 过程 Crel 的框图

取 True 时，有惰性气体，

取 False 时，无惰性气体。

NInert：Byte，当 HaveInert 取 True 时，需要输入惰性气体的种数。

K0：Real，标准平衡常数(GH 取 ghK 时)。

出口参数　K0：Real，标准平衡常数。

Xi：Real，反应进度。

Nt：Real，反应系统物质的总量，mol。

Ni：ArrayM，化学平衡时各组分的量，mol。

Y：ArrayM，化学平衡时各组分的摩尔分数。

全程常量　PStandard。

单元常量　Eps：Real，迭代精度，取 10^{-6}。

调用过程　Mk1，Hk1，Gk1。

调用函数　Crc1eq。

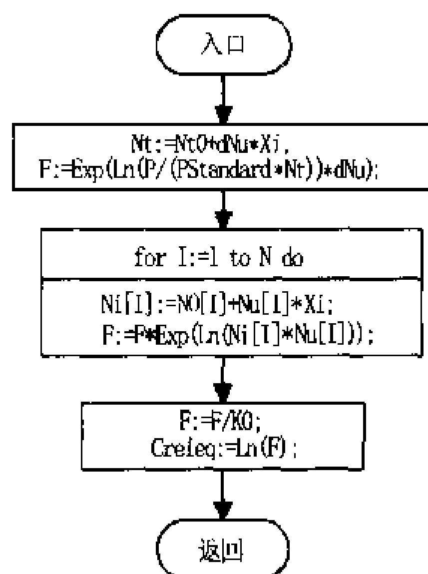


图 3-18　函数 Creleq 的框图

单个反应化学平衡计算的主程序框图见图 3-19。由图可见，输入的数据有：反应组分数 N；反应组分的分子式；化学计量系数矩阵 Nr[N]；控制参数 Mgh，当已知标准摩尔生成吉氏函数时 Mgh＝'M'，已知标准平衡常数时 Mgh＝'K'，已知标准摩尔生成焓和标准摩尔熵时 Mgh＝'H'，已知标准摩尔吉布斯自由能函数时 Mgh＝'G'；接着根据控制参数 Mgh 的取值，确定枚举类型 GHType 变量 GH 的值，并输入对应的热性质数据，当 Mgh＝'G' 时还要调用过程 SetTGH，把输入的标准摩尔吉布斯自由能函数等有关数据，赋值给相应的单元变量。然后，输入控制参

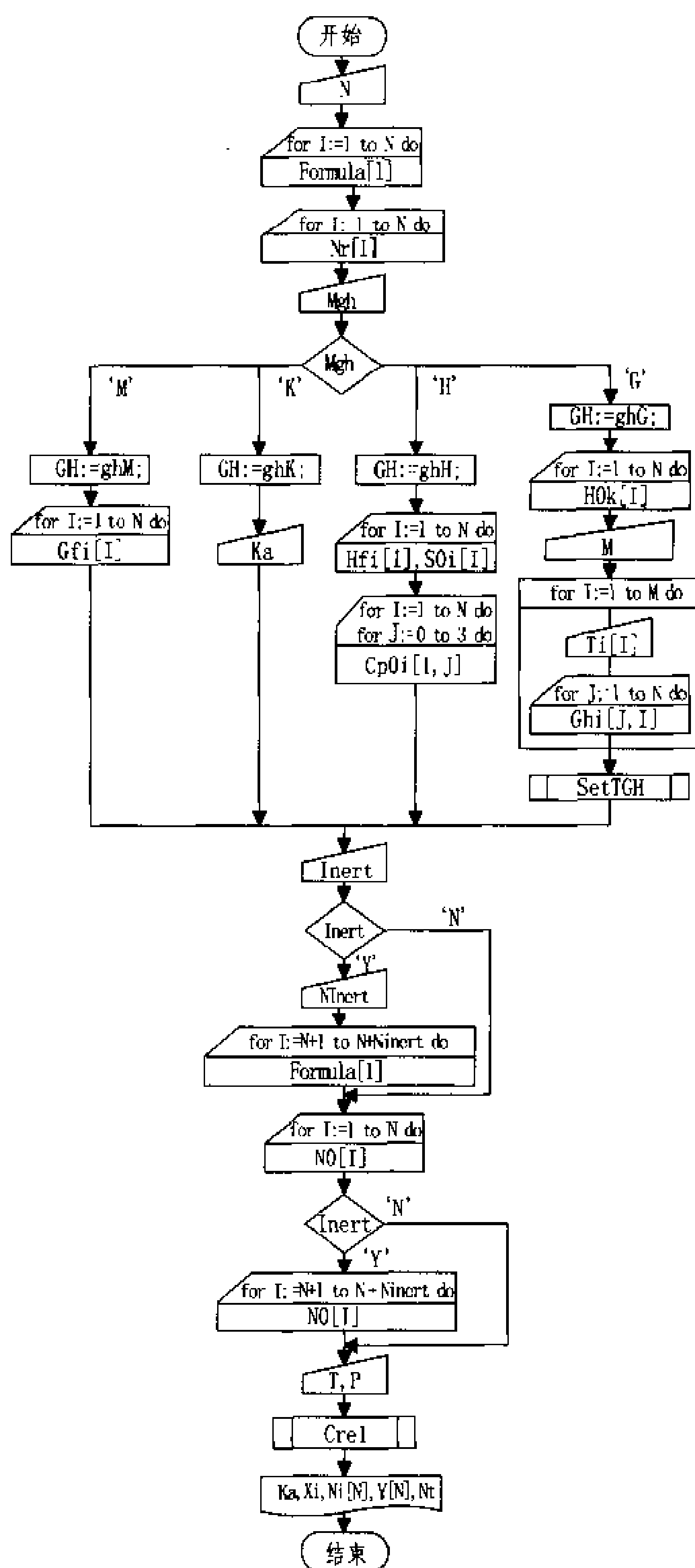


图 3-19 单个反应化学平衡计算的主程序框图

数 Inert，当反应系统含有不参予反应的惰性气体时 Inert='Y'，否则 Inert='N'；若 Inert='Y'，需输入惰性气体的种数 Ninert 及其分子式；各反应组分的初始量 N0[N]。若 Inert='Y'，还需输入惰性气体的初始量。最后输入反应温度 T、压力 P。数据输入结束后，调用过程 Cre1 进行化学平衡的计算，打印结果后程序结束。

3.3.2 绝热反应

上一节，讨论了等温反应化学平衡的计算。在某些情况下，特别是对于放热反应，常需作绝热条件下的化学平衡计算，这是由于在化工生产中，许多化学反应更接近绝热反应而非等温反应。例如：对于强放热反应，生产中很难提供足够的热交换以维持反应在等温条件下进行。当然，在实际生产中反应也不可能在完全绝热的条件下进行。因此，等温反应与绝热反应是化工反应过程中的两种极限情况。

在绝热条件下，化学反应焓用于加热或冷却气体混合物，这必然会使反应系统的温度发生变化。由于反应系统的最终温度是未知的，就不能像等温反应那样，直接求解化学平衡方程式，得到反应进度。反应进度和最终温度有关，而最终温度又取决于反应的热效应和反应进度。因此，绝热反应的最终温度和反应进度之间是有相互联系的，必须同时求解。绝热过程的特点是，系统的焓值始终保持不变。因此，通过对化学平衡方程式和焓平衡方程式联立求解，可以求得绝热反应温度及平衡反应进度。

绝热反应的化学平衡计算所要求解的两个方程是：

$$f_1(T,\xi)=\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu}\left(\frac{1}{n^0+\nu\xi}\right)^{\nu}\prod_{i=1}^{N}(n_i^0+\nu_i\xi)^{\nu_i}-K^{\ominus}(T)=0 \quad (3.109)$$

$$f_2(\xi,T)=H(T,\xi)-H(T_S,\xi=0)=0 \quad (3.110)$$

第一个方程是化学平衡方程。第二个方程是绝热过程的焓平衡方程式，式中 T_S 是反应的初始温度，$H(T_S,\xi=0)$是初始状态时系统的焓值，$H(T,\xi)$是反应进度达到 ξ 时的焓值。

系统在两个状态的焓值分别表示为

$$H(T_S,\xi=0)=\sum_{i=1}^{N}n_i^0\Delta_f H_{m,i}^{\ominus}(T_S) \quad (3.111a)$$

$$\begin{aligned}H(T,\xi)&=\sum_{i=1}^{N}n_i\Delta_f H_{m,i}^{\ominus}(T)\\&=\sum_{i=1}^{N}(n_i^0+\nu_i\xi)\left[\Delta_f H_{m,i}^{\ominus}(T_S)+\int_{T_S}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}\mathrm{d}T\right]\end{aligned} \quad (3.111b)$$

将式(3.111a)、(3.111b)代入式(3.110)得

$$f_2(T,\xi)=\sum_{i=1}^{N}n_i^0\int_{T_S}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT+\xi\sum_{i=1}^{N}\nu_i[\Delta_f H_{m,i}^{\ominus}(T_0)+\int_{T_0}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT]$$

$$=\sum_{i=1}^{N}n_i^0\int_{T_S}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT+\xi\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=0 \tag{3.112}$$

式(3.109)、(3.112)是关于未知量 T 和 ξ 的两个非线性方程。利用消元法，由第二个方程式(3.112)解出 ξ:

$$\xi(T)=-\frac{\sum_{i=1}^{N}n_i^0\int_{T_S}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT}{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)} \tag{3.113}$$

这样，ξ 就成为变量 T 的函数。将第一个方程作为求解方程，求解变量为 T，即

$$f_1(T)=\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu}\left(\frac{1}{n^0+\nu\xi(T)}\right)^{\nu}\prod_{i=1}^{N}[n_i^0+\nu_i\xi(T)]^{\nu_i}-K^{\ominus}(T)=0 \tag{3.114}$$

引入函数 $f_n(T)$,

$$f_n(T)=\sum_{i=1}^{N}n_i^0\int_{0}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT \tag{3.115}$$

于是，式(3.113)的分子可表示成

$$\sum_{i=1}^{N}n_i^0\int_{T_S}^{T}C_{p,m,i}^{\ominus}dT=f_n(T)-f_n(T_S) \tag{3.116}$$

将标准摩尔定压热容方程式(1.117)代入式(3.115)可得:

$$f_n(T)=a_0T+\frac{b_0}{2}T^2+\frac{c_0}{3}T^3+\frac{d_0}{4}T^4 \tag{3.117a}$$

$$f_n(T_S)=a_0T_S+\frac{b_0}{2}T_S^2+\frac{c_0}{3}T_S^3+\frac{d_0}{4}T_S^4 \tag{3.117b}$$

式中

$$a_0=\sum_{i=1}^{N}n_i^0a,\ b_0=\sum_{i=1}^{N}n_i^0b,\ c_0=\sum_{i=1}^{N}n_i^0c,\ d_0=\sum_{i=1}^{N}n_i^0d \tag{3.118}$$

式(3.114)是绝热反应的化学平衡方程式，其形式与等温反应的平衡方程式相同，但所需求解的变量是 T。通过求解 $f(T)$的零点，可以得到绝热反应的最终温度 T_E，同时得到平衡反应进度及各组分的量与摩尔分数。

式(3.114)的求解，只能用数值解法。若用弦截法求解，迭代公式为

$$T^{(r+1)} = T^{(r)} - f(T^{(r)}) \frac{T^{(r)} - T^{(r-1)}}{f(T^{(r)}) - f(T^{(r-1)})} \tag{3.119}$$

迭代中，温度的增量

$$\Delta T = T^{(r+1)} - T^{(r)}$$

函数的增量

$$\Delta f = f(T^{(r+1)}) - f(T^{(r)})$$

迭代过程收敛的判据为，增量 ΔT 的绝对值小于 0.01，或函数相对增量 $\Delta f / f(T^{(r)})$ 的绝对值小于 10^{-5}。

迭代开始前，需要温度的两个初值。绝热反应计算中温度初值的设定是非常重要的。若初值设定不当，经迭代产生的新近似值有可能落在标准摩尔定压热容方程的有效范围之外，导致迭代不能收敛或所得结果不可靠。但是，要确切估计绝热反应温度比较困难，一般只能根据反应类型及热效应的大小作大致的估计。

对于放热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$，系统的温度必然升高，绝热反应温度大于起始温度，即 $T_E > T_S$；对于吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$，系统的温度必然降低，绝热反应温度必然小于起始温度，即 $T_E < T_S$。当反应处于初始状态时 $T = T_S$，$\xi = 0$，函数 $f(T) = -K^{\ominus}$，随着反应的进行，反应进度 ξ 逐渐增大、系统温度与起始温度的差距也逐渐增大，函数 $f(T)$ 的值也增大，直到绝热反应达到平衡时，函数通过零点。因此，对于放热反应，函数 $f(T)$ 是升函数；对于吸热反应，函数 $f(T)$ 是降函数。据此，设定初值的步骤如下：

(1) 由起始温度 T_S 出发，假定温度的两个初值 T_A 与 T_B，对于吸热反应，$T_B = T_S - 0.01$，$T_A = T_S - T_S/10$；对于放热反应，$T_B = T_S + 0.01$，$T_A = T_S + 100$。计算它们的函数值分别为 $f_A = f(T_A)$，$f_B = f(T_B)$。为了保证在该温度区间内有解，必需满足 $f_A f_B < 0$，若满足条件，则 T_A、T_B 即为所选定的两个初值。反之，应对 T_A 进行调整。

(2) 对温度初值 T_A 进行如下调整：对于吸热反应 $T_A = T_A - T_S/10$，对于放热反应 $T_A = T_A + 100$，重新计算 f_A。

(3) 直到满足条件 $f_A f_B < 0$ 为止，则所设温度的两个初值分别是 $T^{(0)} = T_A$，$T^{(1)} = T_B$。否则返回(2)继续进行调整。

根据上述原理和计算方法，编制了计算绝热反应温度的过程 Creq1，框图见图 3-20。由图可见，该过程包括三部分：第一部分是准备部分，进行与化学计量数及初始量有关的计算，如果系统含有惰性气体，它的初始量应计入系统总的初始量中；同时给定绝热反应温度的估计值 T_E。第二部分是按照选定初值的有关步骤设定反应进度的两个初值。第三部分是采用弦截法求解函数 $f(T)$ 的零点，得到绝热反应最终温度 T_E，并计算化学平衡时各组分的量 n_i 及摩尔分数 y_i。

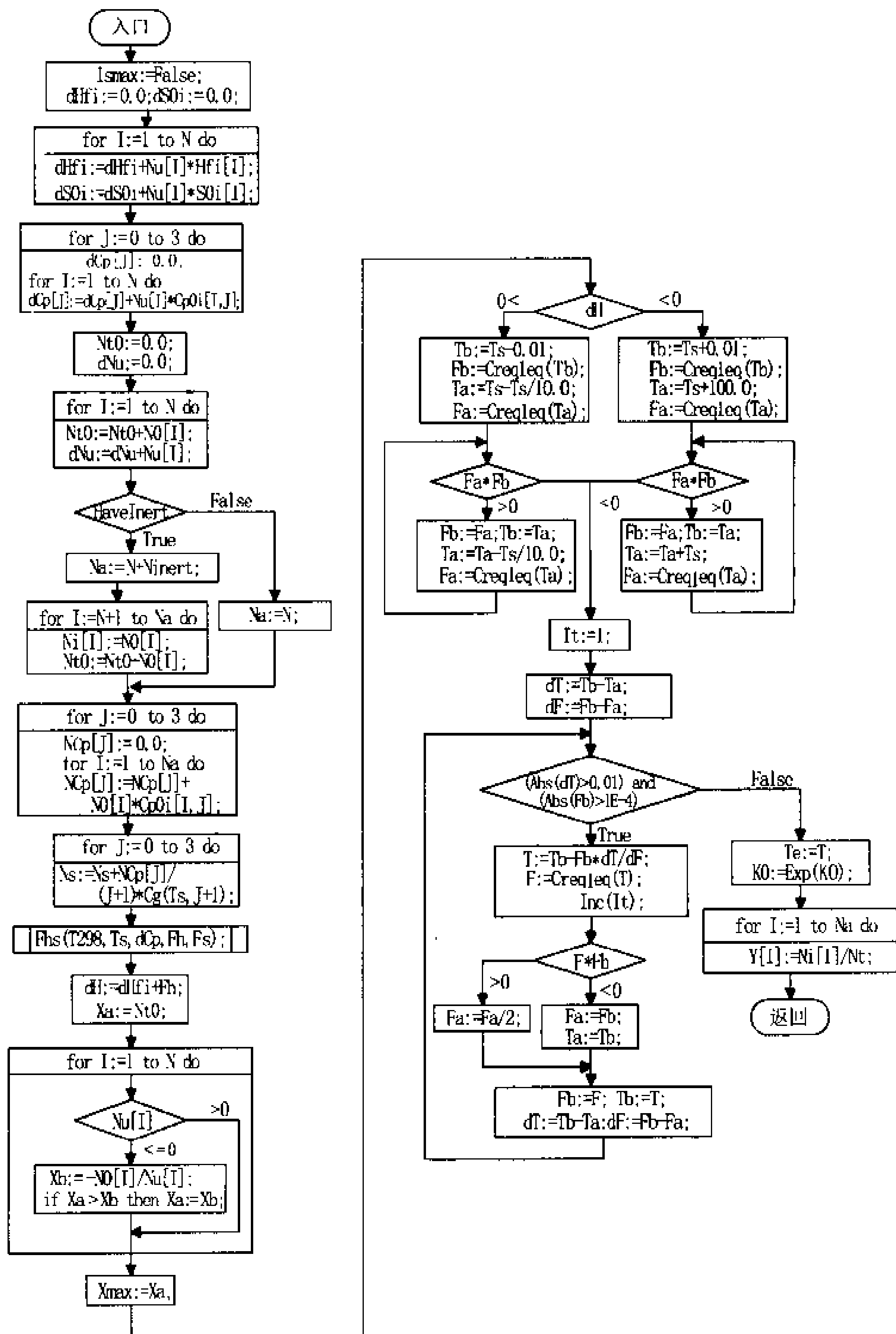


图 3-20 过程 Creq1 的框图

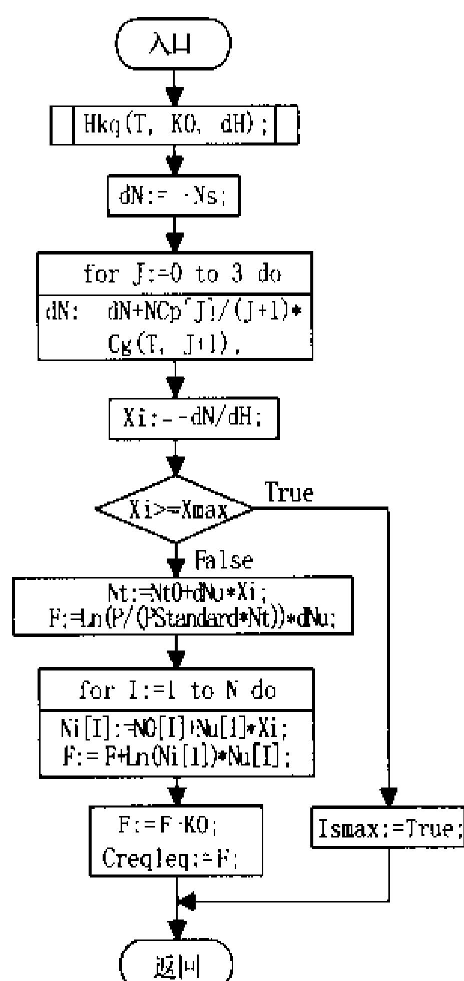


图3-21 函数Creqleq的框图

在确定温度的初值及弦截法迭代的过程中，都涉及计算函数 $f(T)$ 的值。为此，根据式(3.113)和(3.114)，编制了计算化学平衡方程式函数 $f(T)$ 的过程Creqleq，框图见图3-21。过程Creql中要多次调用过程Creqleq，以获得 $f(T)$ 的值。函数Creqleq需要调用过程HKq计算该温度时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 及标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

需要强调的是：由于绝热反应前后温度要发生变化，因此加入惰性气体后气体总量的增加必定会使系统的焓值发生变化，从而导致系统的温度发生变化。由此可见，如果系统含有惰性气体时，不仅要输入惰性气体的种数及惰性气体的初始量，还要输入惰性气体的标准摩尔定压热容方程系数。

过程Creql的功能参数表如下：

过 程 名　　Creql

功　　能　　绝热反应的温度计算。

入口参数　　N:Byte，反应组分数。

Nu:ArrayM，化学计量数。

N0:ArrayM，反应组分的初始量，mol。

Ts:Real，反应温度的起始值，K。

P:Real，反应压力，Pa。

HaveInert:Boolean，选择有、无惰性气体，

　取True时，有惰性气体，

　取False时，无惰性气体。

NInert:Byte，惰性气体的种数(当HaveInert取True时需要输入)。

出口参数　　Te:Real，反应最终温度值，K。

K0:Real，标准平衡常数。

Xi:Real，反应进度。

Nt:Real，反应系统物质的总量，mol。

Ni:ArrayM，化学平衡时各组分的量，mol。

Y:ArrayM，化学平衡时各组分的摩尔分数。

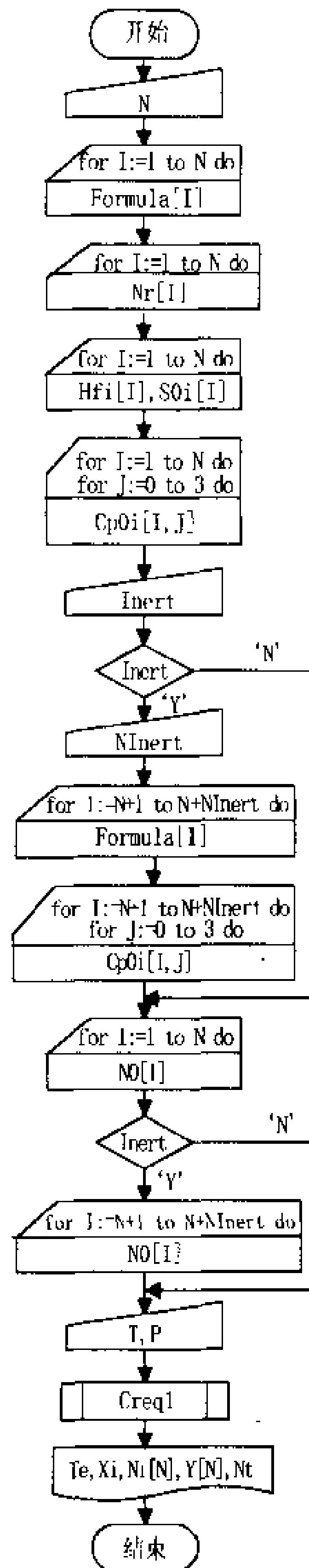


图 3-22 绝热反应温度计算的主程序框图

全程常量　T298,Rgas,PStandard。

全程变量　Hfi,S0i:ArrayM(人)。

　　　　　Cp0i:ArrayM3(人)。

调用过程　Fhs。

调用函数　Cg,Creq1eq。

绝热反应温度计算的主程序框图见图3-22(227页)。由图可见,首先需要输入的数据有:反应组分数N;反应组分的分子式Formula[N];化学计量系数矩阵Nr[N];各组分的标准摩尔生成焓Hfi[N]、标准摩尔熵S0i[N]和标准摩尔定压热容方程系数Cp0i[N,3]。然后,输入控制参数Inert,当反应系统含有不参予反应的惰性气体时Inert='Y',否则Inert='N';若Inert='Y'时,还需输入惰性气体的种数Ninert、分子式及其标准摩尔定压热容方程系数。接着,输入各反应组分的初始量N0[N],若Inert='Y'还需输入惰性气体的初始量。最后输入反应起始温度T、系统压力P。数据输入结束后,调用过程Creq1进行绝热反应温度计算,打印结果后程序结束。

3.4 同时平衡

实际的反应系统中常同时存在两个以上的化学反应。这时,首先需要知道反应系统有几个独立的化学反应。当系统达到化学平衡时,有几个独立的化学反应,就有几个独立的标准平衡常数。同时平衡,即存在于反应系统中的所有化学反应都同时达到平衡。这时任一种物质的平衡浓度或分压,必定同时满足每一个化学反应的标准平衡常数式。

3.4.1 平衡常数法

对于复杂反应系统,用线性代数方法可以确定独立反应数,得到一组线性独立反应方程来描述给定系统总的化学转化,反应系统的化学平衡可用平衡常数法计算。假定反应系统有 R 个线性独立反应,平衡常数法通过对一组 R 个独立反应的求解,可得到 R 个反应进度,进而由反应进度和质量平衡方程式即可求得各反应组分的量和物质的总量。

当有多个化学反应同时存在时,化学平衡方程组可用式(3.53)来表示:

$$f_j(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_R)=\sum_{i=1}^{N}\nu_{ji}\ln n_i-\nu_j\ln n+C_j=0$$

$$j=1,2,\cdots,R \qquad (3.120)$$

这是个非线性方程组,共有 R 个方程,未知数为 R 个反应进度。可采用牛顿-拉

夫森方法求解非线性方程组,这是一种将非线性方程组线性化的迭代方法。

假定 $\xi_1^{(r)},\xi_2^{(r)},\cdots,\xi_R^{(r)}$ 是方程组式(3.120)的一组近似解,相应的函数值为 $f_j(\xi_1^{(r)},\xi_2^{(r)},\cdots,\xi_R^{(r)})=f_j^{(r)}$。将方程组的左边在该处以泰勒级数展开,仅取线性项近似,可以得到:

$$f_j(\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_R)=f_j^{(r)}+\sum_{k=1}^{R}\frac{\partial f_j}{\partial \xi_k}\Delta\xi_k=0 \qquad j=1,2,\cdots,R \tag{3.121}$$

式中 $\Delta\xi_k=\xi_k-\xi_k^{(r)}$

偏导数 $\partial f_j/\partial\xi_k$ 的值应在 $\xi_1^{(r)},\xi_2^{(r)},\cdots,\xi_R^{(r)}$ 处计算,计算公式是

$$\frac{\partial f_j}{\partial \xi_k}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial f_j}{\partial n_i}\frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} \tag{3.122}$$

利用式(3.120)、(3.34)可以得到

$$\frac{\partial f_j}{\partial n_i}=\frac{\nu_{ji}}{n_i}-\frac{\nu_j}{n} \quad 及 \quad \frac{\partial n_i}{\partial \xi_k}=\nu_{ki}$$

将以上关系代入式(3.122)得到

$$\frac{\partial f_j}{\partial \xi_k}=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\nu_{ji}}{n_i}-\frac{\nu_j}{n}\right)\nu_{ki}$$

$$=\sum_{i=1}^{N}\frac{\nu_{ji}\nu_{ki}}{n_i}-\frac{\nu_j\nu_k}{n} \qquad j,k=1,2,\cdots,R \tag{3.123}$$

由式(3.121)可得到一组线性方程

$$\sum_{k=1}^{R}\frac{\partial f_j}{\partial \xi_k}\Delta\xi_k=-f_j^{(r)} \qquad j=1,2,\cdots,R \tag{3.124}$$

共有 R 个方程,未知变量为 R 个 $\Delta\xi_k$。线性方程组式(3.124)可用高斯消去法求解,解出 $\Delta\xi_k$。从而可求得非线性方程组式(3.120)的一组新的近似解,即

$$\xi_k^{(r+1)}=\xi_k^{(r)}+\omega\Delta\xi_k \qquad k=1,2,\cdots,R \tag{3.125}$$

式中 ω 为步长因子,取值范围为 0～1。引入步长因子的目的,是对牛顿法解出的增量 $\Delta\xi_k$ 进行修正。经修正后,实际迭代中 ξ_k 的增量为 $\omega\Delta\xi_k$。选择合适的步长因子,能确保数值迭代过程收敛。

在每次迭代中,组分量的增量 Δn_i 可根据质量平衡关系,按下式确定:

$$\Delta n_i=\omega\sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}\Delta\xi_k \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.126}$$

于是,组分的量的近似解为:

$$n_i^{(r+1)}=n_i^{(r)}+\Delta n_i \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.127}$$

当得到一组新的近似解 $\xi_k^{(r+1)}$ 后,又可计算 $f_i^{(r+1)}$ 及各个偏导数 $\partial f_j/\partial\xi_k$ 的

值，再对线性方程组(3.124)求解，从而得到更逼近原非线性方程组(3.120)的一组近似解。如此反复迭代，如果过程收敛，最后可以得到所要求的解，即平衡反应进度 ξ_k。同时，得到平衡时各反应组分的量 n_i 和系统物质的量 n。

迭代过程收敛的判据为

$$D = \sum_{k=1}^{R}\left|\frac{\Delta\xi_k}{\xi_k}\right| < \varepsilon \tag{3.128}$$

式中，D 是迭代过程中变量相对增量的绝对值之和；ε 为控制精度，通常取值为 10^{-5}。当 $D<\varepsilon$ 时，可以认为对 ξ_k 的修正已经很小，则迭代可以结束。

在使用上述方法时，必须解决两个问题：初值的设定和步长因子的选取，它们将直接影响迭代过程是否收敛。为了确保过程收敛，反应进度 ξ_k 的初值及每次迭代的近似值都必须满足以下条件：

$$n_i = n_i^0 + \sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}\xi_k > 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.129}$$

上式的物理意义是明显的。

现采用随机方法设定 R 个反应进度的初值。利用计算机可产生分布在 0～1 区间的一个随机数 x，令

$$\xi = a + (b-a)x$$

就能得到分布在(a,b)区间的一个随机数 ξ。取 $a=-1, b=1$，于是

$$\xi = 2x - 1$$

得到分布在$(-1,1)$区间的一个随机数 ξ。连续使用以上方法，可以得到 R 个 ξ 值。检验这组 ξ 值是否满足条件式(3.129)，若满足，就以这组 ξ 值作为反应进度的一组初值，相反，则需重新产生 R 个随机数，直到随机产生的 R 个 ξ 值满足条件式(3.129)为止。根据概率原理，使用上述方法总能找到满足条件式(3.129)的反应进度的一组初值。实践表明，当反应数不大时($R\leqslant4$)，用随机方法设定初值是行之有效的。

为了在迭代过程中，更容易判断和确定合适的步长因子，将式(3.129)改写为：

$$n_i^{(r+1)} = n_i^{(r)} + \omega\sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}\Delta\xi_k > 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.130}$$

不等式两边除以 $n_i^{(r)}$ 后，化成

$$\omega\left(-\sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}\Delta\xi_k/n_i^{(r)}\right) < 1 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.131}$$

令

$$D_n = \max\left(-\sum_{k=1}^{R}\nu_{ki}\Delta\xi_k/n_i^{(r)}\right) \tag{3.132}$$

于是，原不等式(3.130)的条件可概括为

$$\omega D_n < 1 \tag{3.133}$$

当 $D_n<1$ 时，可取步长因子 $\omega=1$，求解得到的 $\Delta\xi_k$ 可以不必修正。相反，当$D_n>1$ 时，可取步长因子 $\omega<1$，使能满足 $\omega D_n<1$，即要求 $\omega<1/D_n$。因此，根据不同情况，步长因子可取为：

$$\omega=\begin{cases}1 & \text{当 } D_n<1 \text{ 时}\\ 0.99/D_n & \text{当 } D_n\geqslant 1 \text{ 时}\end{cases} \tag{3.134}$$

根据以上方法，编制了用平衡常数法计算多重反应化学平衡的过程 Cren，框图见图 3-23。由图可见，该过程包括四部分：第一部分是根据入口参数枚举类型 GHType 变量 GH 的取值调用有关过程计算标准平衡常数，当 GH 取 ghK 时标准平衡常数为已知；当 GH 取 ghH 时通过调用过程 Hkm 得到标准平衡常数；当 GH 取 ghG 时，通过调用过程 Gkm 得到标准平衡常数；当 GH 取 ghM 时，通过调用过程 Mkm 得到标准平衡常数。第二部分是进行与化学计量数及初始量有关的计算，如果系统含有惰性气体，它的初始量应计入系统总的初始量中。第三部分是通过调用过程 Cren0，确定反应进度的初值。第四部分是通过调用过程 Creneq，求解化学平衡方程组，得到平衡时各反应的反应进度，并计算平衡时各组分的量与组成。

过程 Cren0 的功能是设定反应进度的初值，过程框图见图 3-24。由图可见，它提供两种处理方法，由入口参数 IsXiAuto 的取值来选择：当 IsXiAuto = True 时，使用产生随机数的方法设定反应进度的初值；当 IsXiAuto = False 时，由入口参数给定的反应进度值作为初值。

过程 Cren 的功能参数表如下：

过 程 名　Cren

功　　能　平衡常数法计算多个反应的化学平衡。

入口参数　N：Byte，反应组分数。

Rm：Byte，独立反应数。

Nu：ArrayMM，化学计量系数矩阵。

N0：ArrayM，反应组分的初始量，mol。

T：Real，反应温度，K。

P：Real，反应压力，Pa。

HaveInert：Boolean，选择有、无惰性气体，

取 True 时，有惰性气体，

取 False 时，无惰性气体。

NInert：Byte，惰性气体的种数，当 HaveInert 取 True 时，需要输入。

IsXiAuto：Boolean，选择反应进度的初值设定方法，

取 True 时,程序自动设定,

取 False 时,输入反应进度的初值。

GH:GHType,热性质数据的类型。

取 ghK 时,对应为标准平衡常数 K0i。

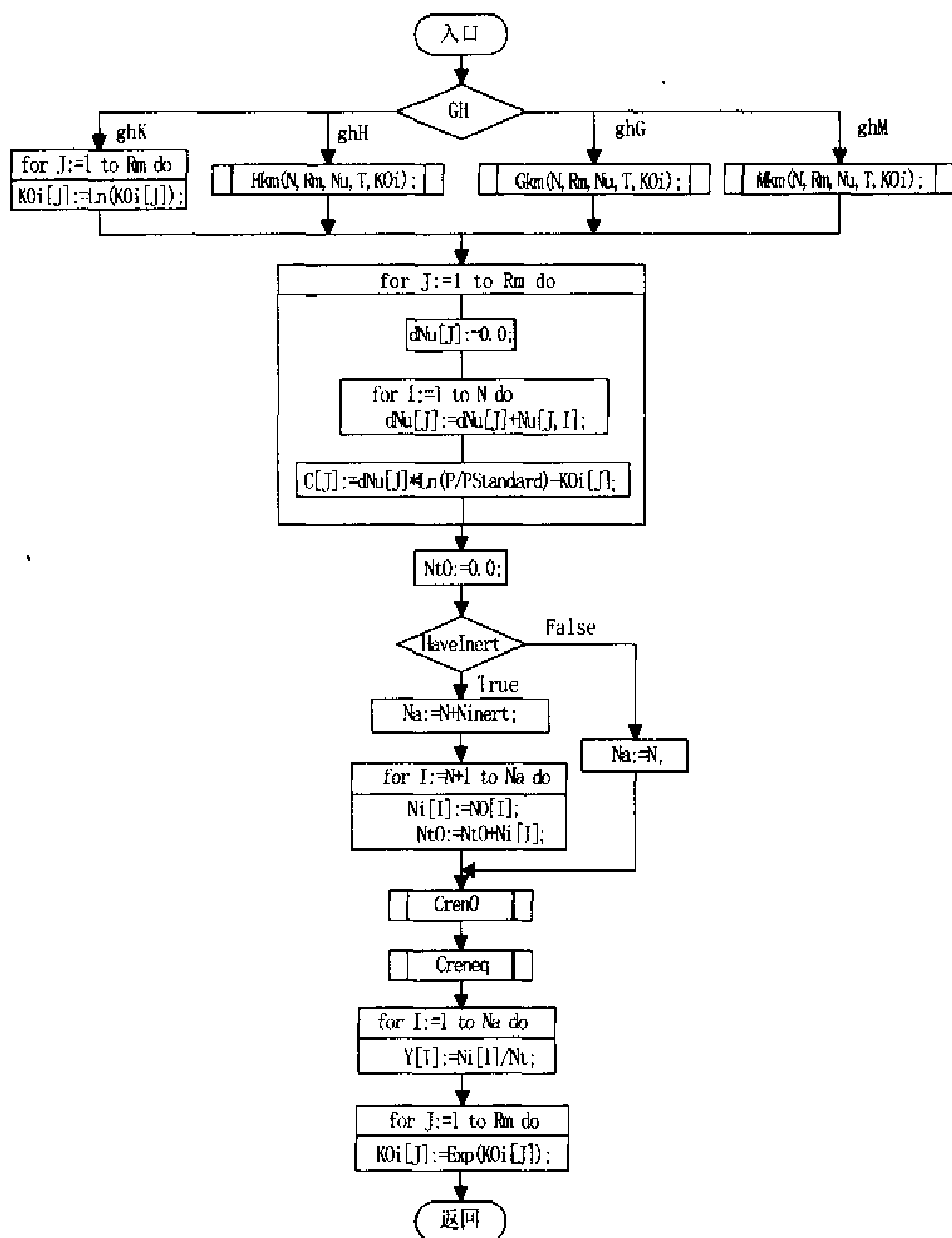


图 3－23　过程 Cren 的框图

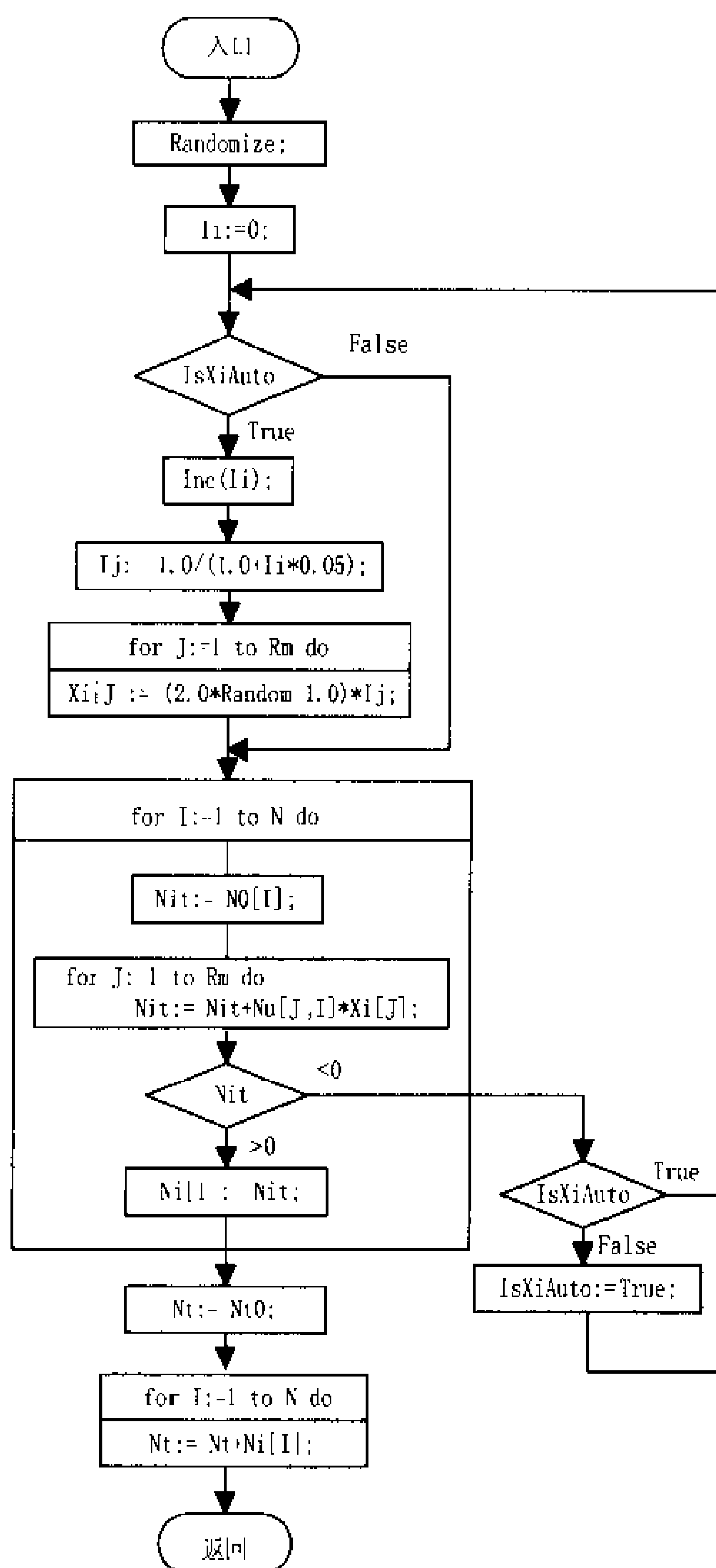


图 3-24 过程 Cren0 的框图

取 ghM 时，对应为标准摩尔生成吉氏函数 Gfi。

取 ghH 时，对应为标准摩尔生成焓 Hfi 和标准摩尔熵 S0i。

取 ghG 时，对应为标准摩尔吉布斯自由能函数。

K0i：ArrayM，标准平衡常数（GH 取 ghK 时）。

Xi：ArrayM，反应进度的初值（IsXiAuto 为 False 时）。

出口参数　K0i：ArrayM，标准平衡常数。

Xi：ArrayM，反应进度。

Nt：Real，反应系统物质的总量，mol。

Ni：ArrayM，化学平衡时各组分的量，mol。

Y：ArrayM，化学平衡时各组分的摩尔分数。

全程常量　PStandard。

调用过程　Hkm，Gkm，Mkm，Cren0，Creneq。

过程 Creneq 的功能是用牛顿-拉夫森方法求解化学平衡方程组，过程框图见图 3-25。由图可见，过程 Creneq 中需要调用过程 Gs，用高斯消去法解线性方程组。过程 Gs 在 Maths 单元中，方法介绍详见附录 6。

平衡常数法计算多重反应化学平衡的主程序框图见图 3-26。由图可见，程序中输入的数据有：反应组分数 N，反应个数 Rr，反应组分的分子式 Formula[N]；化学计量系数矩阵 Nu[Rr，N]；控制参数 Mgh，当已知标准摩尔生成吉氏函数时 Mgh='M'，当已知标准平衡常数时 Mgh='K'，当已知标准摩尔生成焓和标准摩尔熵时 Mgh='H'，当已知标准摩尔吉布斯自由能函数时 Mgh='G'；接着根据参数 Mgh 的取值，确定枚举类型 GHType 变量 GH 的值，输入对应的热性质数据。当 Mgh='G'时还要调用过程 SetTGH，把输入的标准摩尔吉布斯自由能函数等有关数据，赋值给相应的单元变量。然后，输入控制参数 Inert，当反应系统含有不参与反应的惰性气体时 Inert='Y'，否则 Inert='N'；若 Inert='Y'，需输入惰性气体的种数 Ninert 及其分子式；各反应组分的初始量 N0[N]；若 Inert='Y'，还需输入惰性气体的初始量。然后，输入反应温度 T、压力 P。最后，输入控制参数 AutoXi，当 AutoXi='Y'时，程序将使用产生随机数的方法设定反应进度的初值；当 AutoXi='N'时，需输入各个反应的反应进度初值。数据输入结束后，调用过程 Cren 进行化学平衡的计算，打印结果后程序结束。

3.4.2 最小 *G* 值法

最小 *G* 值法把反应系统作为一个整体来处理，化学平衡计算就是要寻找系统总的吉氏函数随变量变化的极小值，而这些变量应符合用组分系数矩阵表示的质量平衡方程式。这种方法不需要反应系统的化学计量分析，即不需要知道系统中

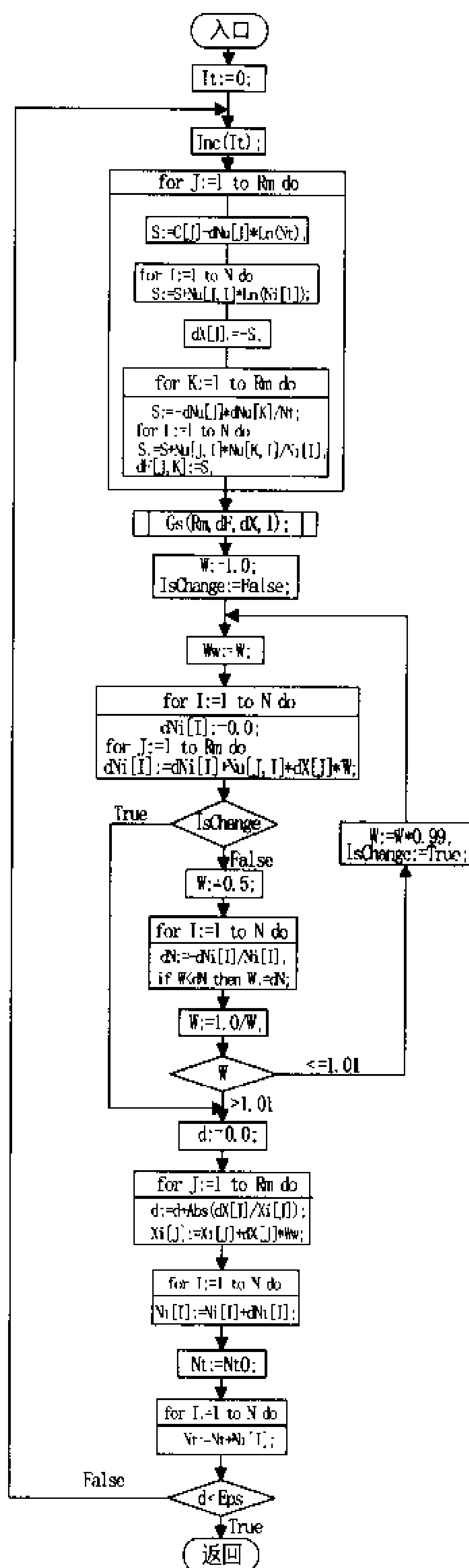


图 3-25 过程 Creneq 的框图

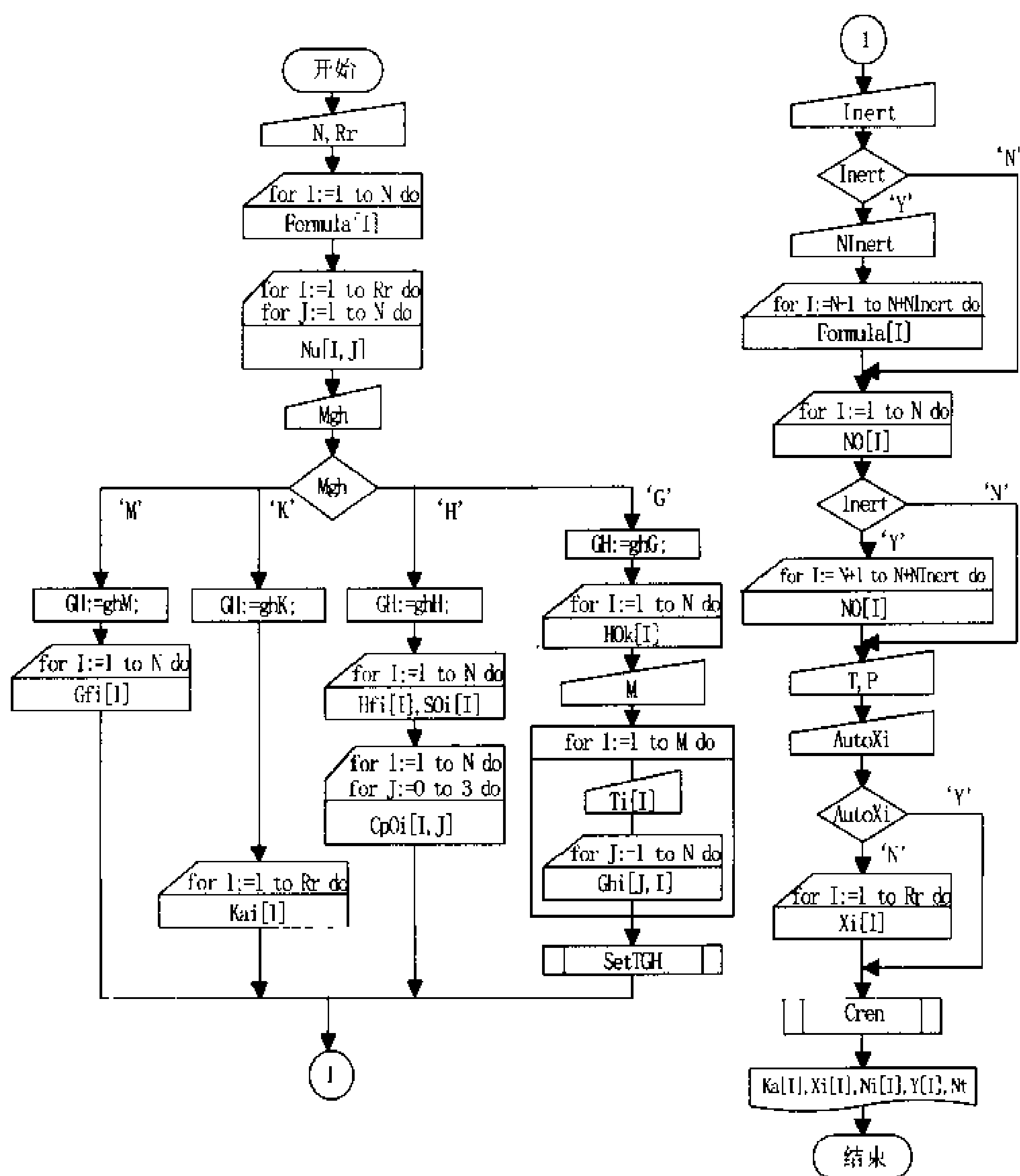


图3-26　多重反应化学平衡计算的主程序框图

有关反应的细节。因为,应用组分系数矩阵对于反应系统作整体描述已经足够了。

假定系统中有 N 个反应组分,这些组分由 M 种元素组成。以下将由上述条件下的极值问题出发,推导出一组含有 M 个未知变量的 M 个方程所组成的非线性代数方程组,化学平衡计算就是要求解这个方程组。对于复杂反应系统,特别是反应组分很多时($N \gg M$),独立反应数 $R(R=N-M)$很大,采用平衡常数法计算化学平衡比较困难。显然这时用最小 G 值法更有利,并有可能较为容易地求解这类系统的化学平衡。

由反应系统的吉氏函数表达式,可以得到

$$\frac{G}{RT}=\sum_{i=1}^{N}n_i\frac{\mu_i}{RT} \tag{3.135}$$

其中 n_i 必须满足质量平衡关系式,用组分系数矩阵表示为:

$$b_k=\sum_{i=1}^{N}\eta_{ik}n_i^0=\sum_{i=1}^{N}\eta_{ik}n_i \qquad k=1,2,\cdots,M \tag{3.136}$$

化学平衡计算相当于求解满足方程式(3.136)的一系列点($n_1,n_2,\cdots,n_N$)上吉氏函数的极小值。这是个在约束条件下求极值的问题,可采用拉格朗日乘子法求解。

根据拉格朗日乘子法的原理,上述约束条件下求极小值的问题,等于下面一个无约束函数的极小值。这个函数为:

$$F=\frac{G}{RT}+\sum_{k=1}^{M}\lambda_k\left(b_k-\sum_{i=1}^{N}\eta_{ik}n_i\right) \tag{3.137}$$

式中 λ_k 为待定常数,叫拉格朗日乘子。F 是 $N+M$ 个变量 $n_1,n_1,\cdots,n_N$ 和 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_M$ 的函数。函数 F 取极小值时,必须满足以下条件:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i}=\frac{\mu_i}{RT}-\sum_{k=1}^{M}\eta_{ik}\lambda_k=0 \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.138}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_k}=b_k-\sum_{i=1}^{N}\eta_{ik}n_i=0 \qquad k=1,2,\cdots,M \tag{3.139}$$

在上面 $N+M$ 个方程中,前 N 个方程对应于化学平衡条件,后 M 个方程对应于质量平衡条件。

若反应系统为理想气体混合物,则:

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}+RT\ln\left(\frac{py_i}{p^{\ominus}}\right) \tag{3.140}$$

将上式代入式(3.138),得

$$\frac{\mu_i^{\ominus}}{RT}+\ln\frac{p}{p^{\ominus}}+\ln y_i-\sum_{k=1}^{M}\eta_{ik}\lambda_k=0 \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.141}$$

合并与 λ_k、y_i 无关的常数项,令

$$c_i=\frac{\mu_i^{\ominus}}{RT}+\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \tag{3.142}$$

于是,式(3.141)可写成

$$\ln y_i+c_i-\sum_{k=1}^{M}\eta_{ik}\lambda_k=0 \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.143}$$

利用上式解出 y_i:

$$y_i=\exp\left(\sum_{k=1}^{M}\eta_{ik}\lambda_k-c_i\right) \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.144}$$

对于 N 个 y_i 必须满足归一条件,即

$$\sum_{i=1}^{N} y_i - 1 = 0 \tag{3.145}$$

通过式(3.144),将 y_i 表示成 λ_k 的函数,消去了 N 个未知数,求解方程数也相应减少。

用物质的总量 n 去除质量平衡关系式(3.139)的两边,就可导出下列非线性方程组:

$$\sum_{i=1}^{N} \eta_{ik} y_i - \frac{b_k}{n} = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,M \tag{3.146}$$

式中 n 可用方程组中的第一个方程解得

$$\frac{1}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \eta_{i1} y_i}{b_1}$$

将变量 $1/n$ 代入方程组的其他方程可得

$$\sum_{i=1}^{N} \eta_{ik} y_i - \frac{b_k}{b_1} \sum_{i=1}^{N} \eta_{i1} y_i = \sum_{i=1}^{N} y_i \left(\eta_{ik} - \frac{b_k}{b_1} \eta_{i1} \right) = 0 \qquad k = 2,3,\cdots,M \tag{3.147}$$

把式(3.145)作为第一个方程,和式(3.147)合并为一个新的方程组,统一表示为:

$$f_k = \sum_{i=1}^{N} y_i q_{ik} - d_k = 0 \qquad k = 1,2,\cdots,M \tag{3.148}$$

其中,

$$\begin{cases} q_{i1} = 1, & d_1 = 1 \\ q_{ik} = \eta_{ik} - \dfrac{b_k}{b_1} \eta_{i1}, d_k = 0 & k = 2,3,\cdots,M \end{cases} \tag{3.149}$$

式(3.148)是有 M 个未知量 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_M$ 的 M 个方程所组成的非线性方程组。

非线性方程组式(3.148)仍可用牛顿-拉夫森方法求解。假定第 r 次迭代得到的近似值为 $\lambda_1^{(r)}, \lambda_2^{(r)}, \cdots, \lambda_M^{(r)}$,函数 f_k 在该处经线性化后,可得到线性方程组

$$\sum_{j=1}^{M} \frac{\partial f_k}{\partial \lambda_j} \Delta \lambda_j = - f_k^{(r)} \qquad k = 1,2,\cdots,M \tag{3.150}$$

式中,$\Delta\lambda_j = \lambda_j - \lambda_j^{(r)}$,$f_k^{(r)}$ 及 $\partial f_k / \partial \lambda_j$ 是在 $\lambda_j^{(r)} (j = 1,2,\cdots,M)$ 处计算的函数值及偏导数值。利用 f_k 的关系式(3.148)与 y_i 的关系式(3.144)可以导出:

$$\frac{\partial f_k}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{N} q_{ik} \frac{\partial y_i}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{N} q_{jk} y_i \eta_{ik} \qquad k,j = 1,2,\cdots,M \tag{3.151}$$

式(3.150)是含有 M 个未知数 $\Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2, \cdots, \Delta\lambda_M$,由 M 个方程所组成的线性

方程组。宜采用高斯消去法求解，可解得原非线性方程组式(3.148)一组新的近似解

$$\lambda_j^{(r+1)} = \lambda_j^{(r)} + \omega\Delta\lambda_j \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{3.152}$$

式中 ω 是步长因子。

相应地，迭代过程中其他变量的近似值可表示成

$$\ln y_i^{(r+1)} = \ln y_i^{(r)} + \Delta\ln y_i \tag{3.153}$$

$$y_i^{(r+1)} = y_i^{(r)}\exp(\Delta\ln y_i) \tag{3.154}$$

式中实际增量 $\Delta\ln y_i$，利用式(3.144)可以表示成

$$\Delta\ln y_i = \omega\sum_{j=1}^{M}\eta_{ij}\Delta\lambda_j \tag{3.155}$$

将质量平衡方程式(3.136)改写成以 y_i 表示

$$n\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}y_i = b_j \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{3.156}$$

对上式表示的 M 个方程按等式两边各自累加，可得

$$n\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}y_i = \sum_{j=1}^{M}b_j$$

由上式解得总的物质的量为

$$n^{(r+1)} = \frac{\sum_{j=1}^{M}b_j}{\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}y_i^{(r+1)}} \tag{3.157}$$

于是，各物质的量为

$$n_i^{(r+1)} = n^{(r+1)}y_i^{(r+1)} \tag{3.158}$$

这样，我们求得了一组新的近似值解 $\lambda_j^{(r+1)}$，同时也得到了有关变量新的近似值。利用这些近似值，又可重复上述步骤对方程组式(3.150)求解，从而得到更逼近原非线性方程组式(3.148)的一组近似解。如此反复迭代，直至迭代收敛，最后可得到所要求的解，即化学平衡时各组分的量、摩尔分数及系统中物质的量。应该指出，拉格朗日乘子 λ_j 在迭代过程中是一组工作变量，它是必需的；但另一方面，从化学平衡计算的目的与结果来看，λ_j 的数值是无关紧要的，没有任何物理意义。

迭代过程的收敛判据取为

$$D = \sum_{j=1}^{M}\left|1 - \sum_{i=1}^{N}\eta_{ij}n_i/b_j\right| < \varepsilon \tag{3.159}$$

式中，D 是满足 M 个质量平衡方程的一种量度；ε 为控制精度，通常取值为 10^{-5}。

当 $D<\varepsilon$ 时，表明迭代得到的组分的量的近似值 $n_i^{(r+1)}(i=1,2,\cdots,N)$ 可满足质量平衡方程，因此迭代可以结束。

为了确保过程的收敛，拉格朗日乘子 λ_j 初值的设定和迭代过程中步长因子 ω 的选取十分重要。解决以上问题的惟一要求，就是要保证各组分摩尔分数的近似值 y_i 满足以下条件：

$$0 < y_i < 1 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.160a}$$

或写成

$$\ln y_i < 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.160b}$$

上述不等式的意义是明确的。

由于拉格朗日乘子没有物理意义，因此对它不甚了解，显然直接设定拉格朗日乘子的初值比较困难。为此，可以先设定组分摩尔分数的初值 $y_i^{(0)}(i=1,2,\cdots,N)$。通过计算得到 $\lambda_j^{(0)}(j=1,2,\cdots,M)$。对于初值 $y_i^{(0)}$，除非已有平衡组成的估计值，否则可取 $y_i^{(0)}=1/N$。若将 $\ln y_i$ 在 $y_i^{(0)}$ 处按泰勒级数作线性展开，则有：

$$\ln y_i \approx \ln y_i^{(0)} + \frac{1}{y_i^{(0)}}(y_i - y_i^{(0)}) \tag{3.161}$$

另一方面，由式(3.144)可得

$$\ln y_i = \sum_{j=1}^{M} \eta_{ij}\lambda_j - c_i \tag{3.162}$$

联立求解式(3.161)、(3.162)得到

$$y_i \approx y_i^{(0)}(1 - \ln y_i^{(0)} - c_i) + y_i^{(0)}\sum_{j=1}^{M}\eta_{ij}\lambda_j \tag{3.163}$$

将上式代入方程组(3.148)得到

$$\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} y_i^{(0)}\eta_{ij}q_{ik}\lambda_j = -\sum_{i=1}^{N} y_i^{(0)}(1 - \ln y_i^{(0)} - c_i)q_{ik} + d_k$$

$$k = 1,2,\cdots,M \tag{3.164}$$

这是个线性方程组，共有 M 个方程，未知变量为 M 个 λ_j，可用高斯消去法求解，得到一组 $\lambda_j(j=1,2,\cdots,M)$。然后检验这组 λ_j 值是否满足以下条件：

$$\ln y_i = \sum_{j=1}^{M}\eta_{ij}\lambda_j - c_i < 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.165}$$

如果满足的话，就用这组 λ_j 作为初值 $\lambda_j^{(0)}(j=1,2,\cdots,M)$。否则，就用一个正数 $a(a\geqslant1)$ 去乘 λ_j 的负值，或用一个负数去乘 λ_j 的正值。这样 λ_j 全都是负数，由于

η_{ij}是正数，因此总能找到满足式(3.165)的一组 λ_j 作为初值$\lambda_j^{(0)}$。

确定合适的步长因子，必须满足以下条件：

$$\ln y_i^{(r+1)} = \ln y_i^{(r)} + \omega \sum_{j=1}^{M} \eta_{ij} \Delta\lambda_j < 0 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.166}$$

其中 $\ln y_i^{(r)}<0$，不等式的两边除以 $\ln y_i^{(r)}$ 后，可化成

$$\omega\left(-\sum_{j=1}^{M} \eta_{ij} \Delta\lambda_j / \ln y_i^{(r)}\right) < 1 \qquad i = 1,2,\cdots,N \tag{3.167}$$

令

$$D_y = \max\left(-\sum_{j=1}^{M} \eta_{ij} \Delta\lambda_j / \ln y_i^{(r)}\right) \tag{3.168}$$

于是，不等式(3.166)可写成

$$\omega D_y < 1 \tag{3.169}$$

为了满足上式的条件，根据 D_y 不同的取值情况，步长因子可取为：

$$\omega = \begin{cases} 1 & \text{当 } D_y < 1 \text{ 时} \\ 0.99/D_y & \text{当 } D_y \geqslant 1 \text{ 时} \end{cases} \tag{3.170}$$

根据以上原理和方法，编制了用最小 G 值法计算复杂系统化学平衡的过程 Creh，框图见图 3-27。由图可见，该过程包括四部分：第一部分是准备部分，进行与组分系数矩阵及初始量有关的计算。第二部分是根据入口参数枚举类型 GHType 变量 GH 的取值调用有关过程计算标准化学势，当 GH 取 ghM 时，各物质的标准化学势的取值为各物质的标准摩尔生成吉氏函数；当 GH 取 ghH 时调用过程 Hmu 得到各物质的标准化学势，当 GH 取 ghG 时，调用过程 Gmu 得到各物质的标准化学势。第三部分是调用过程 Creh0，设定平衡组成的初值，并确定拉格朗日乘子的初值。第四部分是调用过程 Creheq，求解反应系统的化学平衡，计算平衡时各组分的量与摩尔分数。

过程 Creh 的功能参数表如下：

过 程 名　　Creh

功　　能　　最小 G 值法计算复杂系统的化学平衡。

入口参数　　N：Byte，反应组分数。

M：Byte，元素种数。

H：BArrayMM，反应组分系数矩阵。

N0：ArrayM，反应组分的初始量，mol。

T：Real，反应温度，K。

P：Real，反应压力，Pa。

IsYAuto：Boolean，选择平衡组成初值设定的方法，

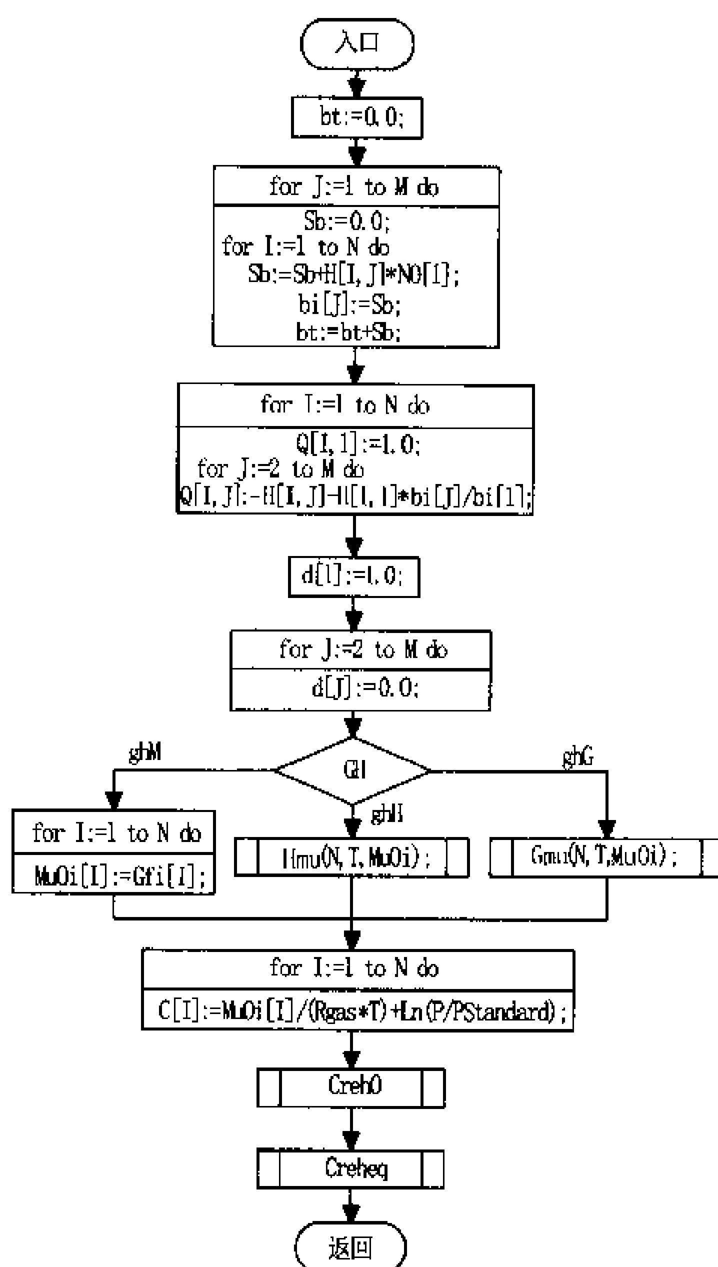


图3-27　过程Creh的框图

取True时,程序自动设定,

取False时,输入平衡组成的初值,Y[N]。

GH:GHType,热性质数据的类型。

取ghM时,对应为标准摩尔生成吉氏函数Gfi。

取ghH时,对应为标准摩尔生成焓Hfi和标准摩尔熵S0i。

取ghG时,对应为标准摩尔吉布斯自由能函数。

出口参数　Nt:Real,反应系统物质的总量,mol。

Ni:ArrayM,化学平衡时各组分的量,mol。

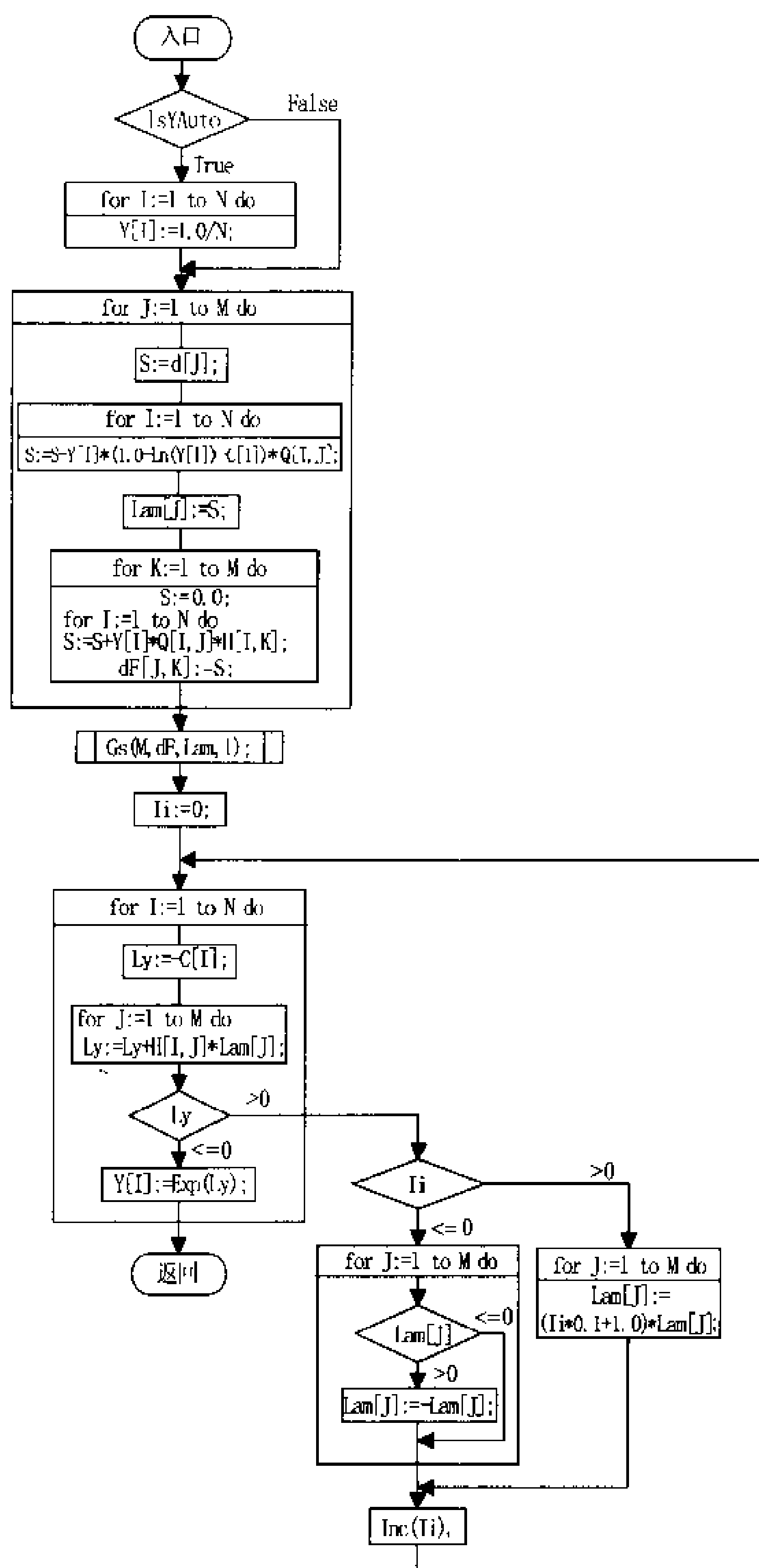


图 3-28 过程 Creh0 的框图

Y:ArrayM,化学平衡时各组分的摩尔分数。

全程常量　Rgas,PStandard。

全程变量　Gfi:ArrayM(入)。

调用过程　Hmu,Gmu,Creh0,Creheq。

过程 Creh0 的功能是设定平衡组成的初值,确定拉格朗日乘子的初值,过程框图见图 3-28(243 页)。在该过程中,根据入口参数 IsYAuto 的取值确定平衡组成初值的设定方法。

过程 Creheq 的功能是采用牛顿-拉夫森方法求解非线性代数方程组,求取反应系统的平衡点。过程 Creheq 的框图见图 3-29。

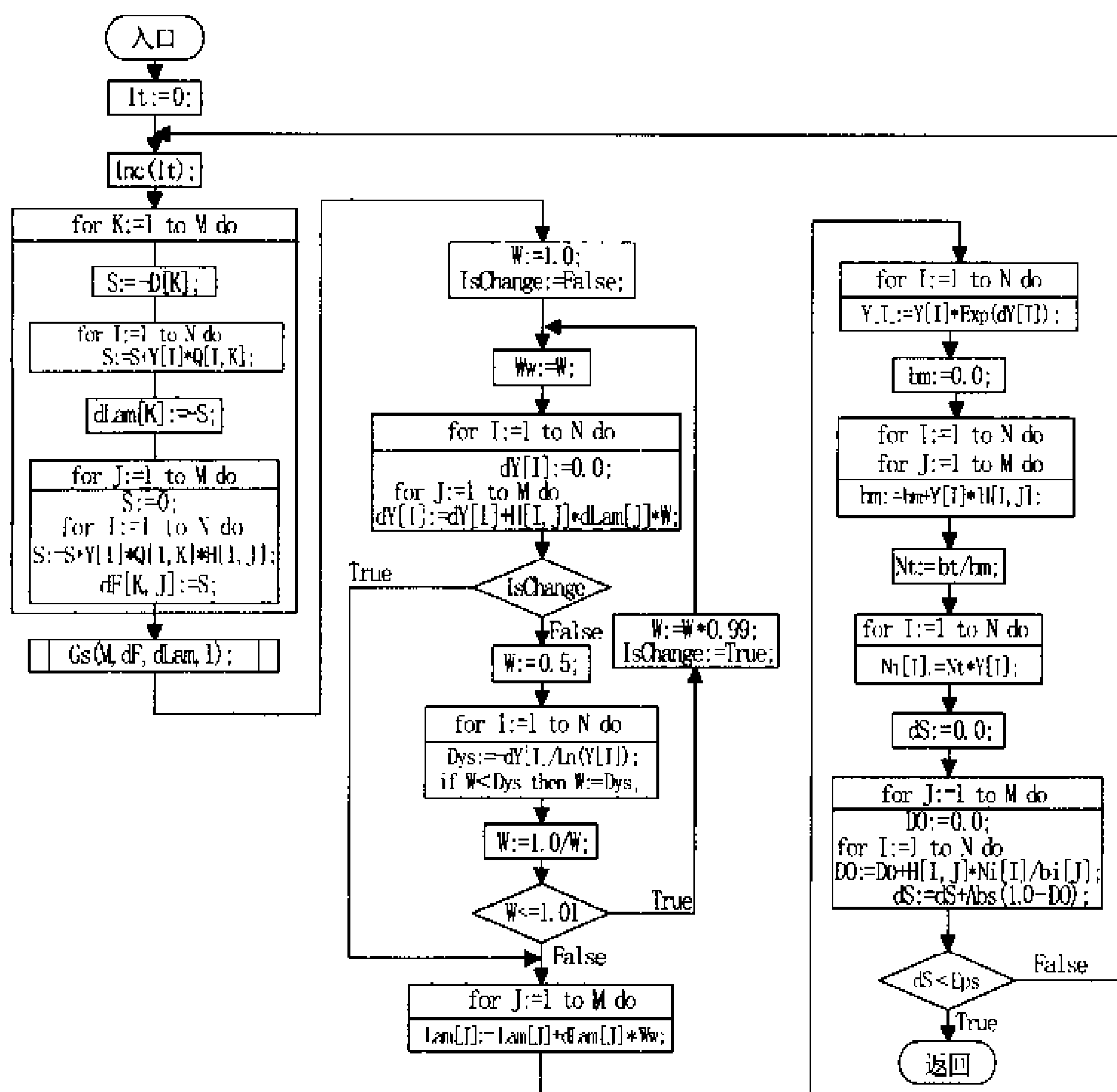


图 3-29　过程 Creheq 的框图

过程 Creh0 及 Creheq 中都需调用过程 Gs 用高斯消去法求解线性方程组。

采用最小 G 值法计算复杂系统化学平衡的主程序框图见图 3-30。由图可见，程序中首先需要输入的数据有：反应组分数 N，元素的种数 M，反应组分的分子式 Formula[N]，元素符号 Element[M]；组分系数矩阵 H[N,M]；控制参数 Mgh，当已知标准摩尔生成吉氏函数时 Mgh='M'，当已知标准摩尔生成焓和标准摩尔熵时 Mgh='H'，当已知标准摩尔吉布斯自由能函数时 Mgh='G'；接着根据控制参数 Mgh 的取值，确定枚举类型 GHType 变量 GH 的值，输入对应的热性质数据。

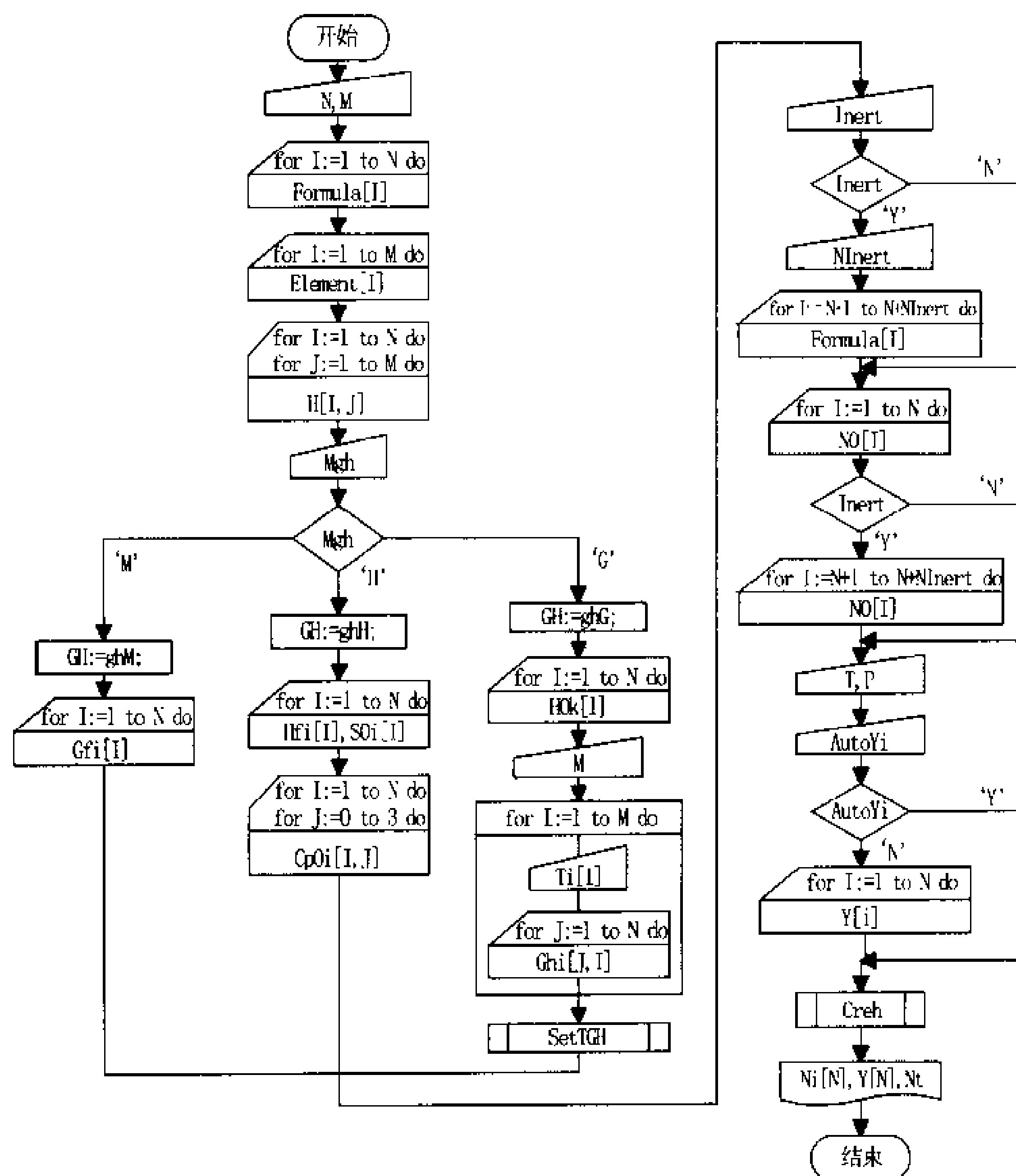


图 3-30 最小 G 值法计算化学平衡的主程序框图

当 Mgh = ‘G’时还要调用过程 SetTGH，把输入的标准摩尔吉布斯自由能函数等有关数据，赋值给相应的单元变量。然后，输入控制参数 Inert，当系统含有不参予反应的惰性气体时 Inert = ‘Y’，否则 Inert = ‘N’；接着根据参数 Inert 的取值，确定 Boolean 变量 HaveInert 的值，若 Inert = ‘Y’，需输入惰性气体的种数 Ninert 及其分子式；各反应组分的初始量 N0[N]；若 Inert = ‘Y’，还需输入惰性气体的初始量。然后，输入反应温度 T、压力 P。最后，输入控制参数 AutoYi 的值选择初值的设定方法。当 AutoYi = ‘Y’时，程序将自动设定平衡组成的初值；当 AutoYi = ‘N’时，需由键盘输入平衡组成的初值 Y[N]。数据输入结束后，调用过程 Creh 进行化学平衡的计算，打印结果后程序结束。

习 题

1. 指出下列系统中线性独立的化学反应方程：

(1)
$2C_2H_4 + O_2 = 2C_2H_4O$
$C_2H_4 + 2O_2 = 2CO + 2H_2O$
$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$
$2C_2H_4O + 3O_2 = 4CO + 4H_2O$
$2C_2H_4O + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$

(2)
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$
$CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$
$CH_4 + 3CO_2 = 2H_2O + 4CO$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$

(3)
$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$
$4NH_3 + 7O_2 = 4NO_2 + 6H_2O$
$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$
$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$
$2NO + O_2 = 2NO_2$
$2NO = N_2 + O_2$
$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$

(4)
$2CO + 2S = 2COS$
$2COS = CO_2 + CS_2$
$CO_2 + H_2S = COS + H_2O$
$COS + H_2S = CS_2 + H_2O$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$
$CO + H_2S = COS + H_2$

(5)
$CH_3COOH = CO_2 + CH_4$
$2(CH_3COOH) = (CH_3COOH)_2$
$CH_3COOH = CH_2CO + H_2O$
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$
$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$

(6)
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$
$C_2H_2 = 2C + H_2$
$C_2H_4 = 2C + 2H_2$
$C_2H_6 = 2C + 3H_2$

2. 确定下列系统中的线性独立化学反应：

(1) 乙烷水蒸气转化系统，{(C_2H_6, CH_4, CO, CO_2, H_2, H_2O), (C, H, O)}

(2) 丙烷氧化，{(C_3H_8, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, N_2, NO), (C, H, O, N)}

(3) 合成甲胺：

{(CH_3OH, NH_3, H_2O, H_2, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2O$, CH_2O), (C, H, O, N)}

(4) 在气液共存条件下，乙酸和乙醇反应生成水和乙酸乙酯：

{($H_2O(l)$, $C_2H_6O(l)$, $C_2H_4O_2(l)$, $C_4H_8O_2(l)$, $H_2O(g)$, $C_2H_6O(g)$, $C_2H_4O_2(g)$, $C_4H_8O_2(g)$, $(C_2H_4O_2)_2(g)$), (C, H, O)}

3. 已知反应 $CO + 2H_2 = CH_3OH$ 在不同温度的平衡常数如下表：

T/K	340	360	380	400	420	440	460	480
$K^\ominus$	319.8	51.35	9.860	2.207	0.564	0.1617	0.05129	0.01778

试关联平衡常数与温度的关系式。

4. 已知反应 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ 在不同温度的平衡常数如下表：

T/K	700	750	800	850	900	950
$K^\ominus$	2.590×10^{-4}	3.246×10^{-3}	2.998×10^{-2}	0.2151	1.247	6.045
T/K	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200	
$K^\ominus$	25.12	91.41	296.5	869.8	2 336	

试关联平衡常数与温度的关系式，并计算 990 K 时的平衡常数。

5. 已知反应 $H_2O + CO = CO_2 + H_2$ 在不同温度的平衡常数如下表：

T/K	300	350	400	450	500	550	600
$K^\ominus$	9.221×10^4	8.784×10^3	1.523×10^3	3.939×10^2	1.349×10^2	56.70	27.77
T/K	650	700	750	800	850	900	950
$K^\ominus$	15.29	9.235	6.000	4.136	2.992	2.253	1.755
T/K	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200		
$K^\ominus$	1.406	1.154	0.9664	0.8242	0.7140		

试关联平衡常数与温度的关系式。

6. 已知 CO、H_2 和 CH_3OH 气体的下列数据：

CO

T/K	300	400	500	600	700	800	900
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	197.838	206.243	212.834	218.321	223.067	227.277	231.074
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	234.538	237.726	240.679	243.430	246.005	248.424	

H_2

T/K	300	400	500	600	700	800	900
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	130.858	139.217	145.738	151.078	155.607	159.549	163.052
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	166.217	169.113	171.791	174.288	176.633	178.846	

CH_3OH

T/K	300	400	500	600	700	800	900
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	240.139	253.845	266.257	277.835	288.719	298.987	308.696
T/K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	
$[-(G^\ominus-H_0^\ominus)/T]$/J·mol^{-1}	317.896	326.629	334.930	342.833	350.367	357.558	

关联标准摩尔吉布斯自由能函数与温度的关系式,并计算以上物质在 1 225K 时的摩尔吉布斯自由能函数值。

7. 已知合成氨反应 $N_2+3H_2 = 2NH_3$在不同温度时的平衡常数如下:

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1 000
$K^\ominus$	3.59×10^{16}	30.7	8.80×10^{-2}	1.54×10^{-3}	7.95×10^{-5}	8.21×10^{-6}	1.36×10^{-8}	3.15×10^{-7}

(1) 关联平衡常数与温度的关系式。

(2) 若进料物质的量之比为 $N_2:H_2=1:3$,计算 673.2K、101 325Pa 时反应的转化率和各物质的平衡组成。

(3) 若进料物质的量之比为 $N_2:H_2=1:3$,计算 673.2K、30.39 MPa 时反应的转化率和各物质的平衡组成。

8. 由 CO 和 H_2 组成的混合气体合成甲醇:$CO+2H_2 = CH_3OH(g)$,设进料物质的量之比为 $CO:H_2=1:2$。

(1) 计算在 523.15K,压力分别为 2.53、5.07、7.60 和 10.13MPa 时等温反应的平衡组成及转化率。

(2) 分析(1)的计算结果,说明上述条件中,哪一个更有利于产物的生成。

(3) 当初始温度 $T_S = 523.15K$、$p = 10.13MPa$ 时，计算绝热反应的最终温度及平衡组成。

9. CH_4 和 $H_2O(g)$ 的混合物进行化学反应：$CH_4 + H_2O(g) = CO + 3H_2$，设进料物质的量之比为 $CH_4 : H_2O = 1:2$。

(1) 计算在 900K，压力分别为 101 325 Pa 和 10.13 MPa 时，反应的平衡组成。

(2) 分析(1)的结果，说明上述条件中，哪一个更有利于产物的生成。

10. 乙炔与氢发生化学反应：$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$。投入等量的 C_2H_2 和 H_2 进行反应，计算下列条件下，反应达平衡时各物质的组成及 C_2H_2 的转化率。

(1) 1393.2K，压力分别为 101 325Pa、1.013MPa 及 2.026 MPa 时。

(2) 分析(1)的结果，说明上述条件中，哪一个更有利于产物的生成。

11. 乙苯脱氢制苯乙烯的反应为：$C_6H_5C_2H_5 = C_6H_5C_2H_3 + H_2$。反应在 873.15K和常压下进行，已知 $K^{\ominus} = 0.227$，请计算下述两种条件时，系统的平衡组成及乙苯的转化率。设进料气分别为：

(1) 纯乙苯；

(2) 进料物质的量之比为 $C_6H_5C_2H_5 : H_2O = 1:9$；

(3) 分析(1)、(2)的结果，说明上述两条件中，哪一个更有利于产物的生成。

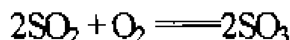
12. 在 1 000K、101 325Pa 时，二氧化硫的氧化反应：$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$。已知进料物质的量之比为 $SO_2 : O_2 = 1:1$，计算反应达平衡时系统的组成和 SO_2 的转化率。1 000K 时 SO_2、O_2 和 SO_3 的标准摩尔生成吉氏函数分别为：-329.3、0 和 $-345.1kJ \cdot mol^{-1}$。

13. 在 1 000K、0.152MPa 时，甲烷和硫反应生成二硫化碳、硫化氢和氢：$CH_4 + 3S = CS_2 + H_2S + H_2$。若反应初始时 CH_4 和 S 物质的量之比为 1:2，试计算平衡组成。上述各物质在 1 000K 的标准摩尔生成吉氏函数为：19.38、0、-17.45、-41.17和 0 $kJ \cdot mol^{-1}$。

14. 甲醇脱氢制甲醛的反应为：$CH_3OH = CH_2O + H_2$。计算 1 000K、101 325Pa 时，绝热反应的最终温度和平衡组成。设原料气为纯 CH_3OH。

15. 在常压及 298.15K 时，一氧化碳燃烧的反应为：$2CO + O_2 = CO_2$。设进料物质的量之比为 $CO:O_2 = 1:2$ 和 2:1，求绝热反应的最终温度。

16. 有一绝热良好的二氧化硫氧化反应器，进行如下反应：



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

已知进料物质的量之比分别为：

(1) $SO_2 : O_2 = 7.86 : 10.80$；

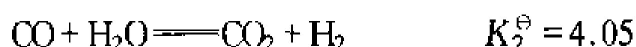
(2) $SO_2 : O_2 : N_2 = 7.86 : 10.80 : 81.34$。

求反应器的出口温度及平衡组成。

17. 在 800K、101 325Pa 下，某反应系统有如下三个反应发生：



$$CO + NH_3 = HCN + H_2O \qquad K_1^{\ominus} = 1.55 \times 10^{-3}$$



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad K_2^{\ominus} = 4.05$$



$$2HCN = (CN)_2 + H_2 \qquad K_3^{\ominus} = 3.54 \times 10^{-5}$$

计算进料物质的量之比为 $CO:NH_3 = 1:1$ 和 20:1 时系统的平衡组成。

18. 发生炉煤气(A)由 CO、H_2、CO_2、N_2组成，其摩尔分数分别为 0.2、0.15、0.05、0.60，常压下与空气(B，其中 O_2、N_2 的摩尔分数分别为 0.21、0.79)反应，进料物质的量之比为 A:B = 1:5，设反应在恒温下进行，混合物为理想气体，计算平衡组成。已知：



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad K_1^{\ominus} = 22\,206$$

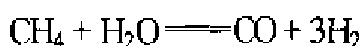


$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad K_2^{\ominus} = 1\,011$$

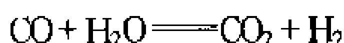


$$N_2 + O_2 = 2NO \qquad K_3^{\ominus} = 0.01$$

19. 甲烷与水蒸气反应生成 H_2 时，同时进行下面两个化学反应：



$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

当反应温度为 900K、压力为 101 325 Pa 时，分别计算以下条件时，反应的平衡组成。

(1) 进料物质的量之比为 $CH_4:H_2O = 1:2$；

(2) 进料物质的量之比为 $CH_4:H_2O = 1:5$。

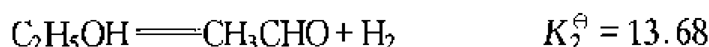
已知各物质的热性质数据如下表所示：

	$\dfrac{-(G^{\ominus}-H_0^{\ominus})/T}{J\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f H_0^{\ominus}}{kJ\cdot mol^{-1}}$
CH_4	194.321	−66.890
H_2O	192.857	−238.924
H_2	133.795	0
CO	201.128	−113.813
CO_2	221.839	−393.165

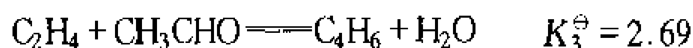
20. 某反应系统有以下三个化学反应存在：



$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \qquad K_1^{\ominus} = 2\,482$$



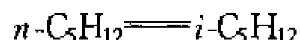
$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \qquad K_2^{\ominus} = 13.68$$

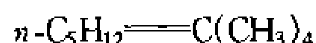


$$C_2H_4 + CH_3CHO = C_4H_6 + H_2O \qquad K_3^{\ominus} = 2.69$$

反应开始时 C_2H_5OH 进料为 1mol，设反应在 101 325Pa 下进行，计算反应达平衡后各物质的量及组成。

21. 在 600K 及催化剂作用下，正戊烷发生以下反应：

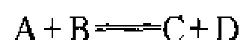




设进料气 n-C_5H_{12}的量为 1mol，反应在 101 325Pa 下进行，计算反应达平衡后各物质的量及组成。已知 600K 时各物质的标准摩尔生成吉氏函数如下：

物　质	n-C_5H_{12}	i-C_5H_{12}	$C(CH_3)_4$
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol^{-1}	142.29	136.81	149.36

22. 某系统有下列两个反应同时进行：

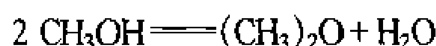




两反应的平衡常数分别为 2.677 和 3.200，反应压力为 1.013MPa、进料量为 A∶B＝2∶1 时，计算反应达平衡后各物质的量及组成。

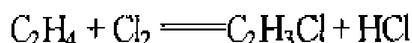
23. 600K 时，CH_3Cl 和水反应生成 CH_3OH 时，CH_3OH 可继续分解为 $(CH_3)_2O$，即有下列两个反应同时进行：

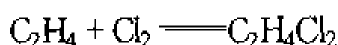




已知在该温度下，两反应的平衡常数分别为 0.0154、10.6，如进料物质的量为 CH_3Cl∶H_2O＝1∶1，求 CH_3Cl 的转化率。

24. 乙烯和氯气可进行如下反应：





已知各物质的标准摩尔生成吉氏函数如下：

T/K		300	400	500	600	700	800
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol^{-1}	C_2H_4	68.273	74.182	80.574	87.561	94.925	102.498
	HCl	−95.311	−96.274	−97.152	−97.947	−98.701	−99.454
	C_2H_3Cl	51.621	57.478	63.796	70.491	77.436	84.507
	$C_2H_4Cl_2$	−73.448	−53.406	−34.453	−14.276	6.341	27.010
	Cl_2	0	0	0	0	0	0

已知反应压力为 101 325Pa，进料物质的量之比为 C_2H_4∶Cl_2＝1∶1。

(1) 计算上述温度下反应达平衡后各物质的量及组成。

(2) 计算 350K、550K 反应达平衡后各物质的量及组成。

25. 苯加氢制环己烷的反应同时有两个副反应发生：



$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12} \quad (1)$$



$$C_6H_{12} = CH_3C_5H_9 \quad (2)$$



$$C_6H_{12} + 6H_2 = 6CH_4 \quad (3)$$

下表给出了三个反应的平衡常数：

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1 000
$K_1^\ominus$	8.22×10^{16}	6.68×10^{7}	175	2.86×10^{-2}	5.32×10^{-5}	4.70×10^{-7}	1.18×10^{-8}	6.31×10^{-10}
$K_2^\ominus$	4.85	1.09	2.96	5.74	9.06	12.5	15.8	18.6
$K_3^\ominus$	4.20×10^{58}	1.95×10^{44}	—	2.83×10^{29}	1.11×10^{25}	4.93×10^{21}	9.34×10^{18}	6.02×10^{16}

由表可见，副反应(3)不能由热力学来控制，只能由动力学来控制。如果选择合适的催化剂使反应(3)不发生，计算在 300K、400K、470K 及以下条件反应达到平衡时各反应的转化率及各物质的平衡组成。

(1) 压力为 101 325Pa、2.026MPa，进料物质的量之比为 $C_6H_6:H_2=1:3$；

(2) 压力为 2.026MPa，进料物质的量之比为 $C_6H_6:H_2:H_2O=1:3:5$；

(3) 分析在什么条件下更有利于主反应的进行。

26. 计算甲苯歧化反应的平衡组成。假定平衡混合物中含有甲苯($C_6H_5CH_3$, A)、苯(C_6H_6, B)、间二甲苯(m-C_6H_{10}, C)、邻二甲苯(o-C_8H_{10}, D)、对二甲苯(p-C_8H_{10}, E)和乙苯($C_6H_5C_2H_5$, F)。已知 $T=800K$，$p=101\ 325Pa$，初始物质的量之比为 A:F＝1:0.3 。各物质在 800K 时的标准摩尔生成吉氏函数分别为 259.4、221.2、309.8、314.4、315.1 和 319.3kJ·mol⁻¹。

27. 1 500K、4.053MPa 下，丙烷用空气(A，其中 O_2、N_2 的摩尔分数分别为 0.21、0.79)氧化的反应为：$C_3H_8+5O_2+20N_2 \longrightarrow$ 产物 。反应达平衡时有 C_3H_8、CO_2、N_2、H_2O、CO、O_2、NO 和 H_2 存在。已知上述各物质在 1 500K 的标准摩尔生成吉氏函数分别为：352.422、−396.264、0、−164.429、−243.742、0、74.425 和 0 kJ·mol⁻¹。用最小 G 值法计算按以下进料物质的量之比进行反应时，反应达平衡后系统的组成。

(1) C_3H_8:A＝1:5；

(2) C_3H_8:A＝1:10。

28. 在 700K、4.05MPa 时，甲醇和氨反应生成甲胺，反应开始时原料物质的量之比为 $CH_3OH:NH_3=1:4.5$，反应达平衡后系统所包含的物质及 700K 时各物质的标准摩尔生成吉氏函数如下表所示，计算各物质的平衡组成。

物　质	CH_3OH	NH_3	H_2O	H_2	CH_3NH_2
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol⁻¹	−103.95	27.43	−208.88	0	114.27
物　质	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$(CH_3)_2O$	CH_2O	
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol⁻¹	−195.30	276.73	−7.991	−98.98	

29. 在 1 000K、101 325Pa 时，乙烷水蒸气裂解制氢，平衡时系统有 C_2H_6、H_2O、H_2、CO、CO_2、O_2、CH_4、C_2H_2 和 C_2H_4。已知进料物质的量之比为 C_2H_6∶H_2O =1∶4，计算反应达平衡时系统的组成。上述各物质在 1 000K 时的标准摩尔生成吉氏函数为：110.750、−192.603、0、−200.281、−395.865、0、19.475、170.355 和 119.067 kJ·mol⁻¹。

30. 在 600K、0.203MPa 时，甲烷和氯气反应生成 CH_3Cl、CH_2Cl_2、$CHCl_3$、CCl_4 和 HCl。如 Cl_2、CH_4 初始物质的量之比为 0.6∶1，计算平衡组成，并与实际得到的各物质量的比 CH_3Cl∶CH_2Cl_2∶$CHCl_3$∶CCl_4 =6∶3∶1∶0.25 进行比较。600K 时各物质的标准摩尔生成吉氏函数如下：

物　质	CH_4	Cl_2	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	HCl
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol⁻¹	−22.95	0	−36.10	−40.02	−36.52	−11.82	−97.99

第 4 章　化学动力学计算

在物理化学中，对化学反应速率及影响因素已作了充分的讨论。因此，在这一章里，我们不再阐述化学动力学的基本概念和原理，而是讨论利用计算机进行化学动力学计算。计算主要包括两个方面的内容：一、对动力学实验数据进行数据处理，建立速率方程并确定动力学参数，这些特征参数有分级数、反应级数和速率系数、阿仑尼乌斯活化能、指前因子等，它们是反应的特性；二、已知速率方程及其参数，计算反应结果，即计算反应速率以及反应组分的浓度随时间的变化。

本章讨论，仅局限于均相化学反应，并假设反应在间歇式反应器中进行。除非特别指明，反应均为体积恒定时的均相反应，即在间歇式反应器中进行的液相反应或反应器体积恒定的气相反应。

4.1 简 单 反 应

影响化学反应速率的最主要因素是反应组分的浓度和反应温度。它们之间的关系可以下式表示：

$$v_i = f(\boldsymbol{C}, T) \tag{4.1}$$

其中 v_i 是以组分 i 表示的反应速率，$\boldsymbol{C}$ 是反应组分的浓度向量，T 是反应温度。

大量实验测定的结果表明，在多数情况下式(4.1)可写成

$$v_i = f_T(T) f_C(\boldsymbol{C}) \tag{4.2}$$

式(4.2)表明反应速率分别受温度和浓度的影响。前者称为反应速率的温度效应，后者称为反应速率的浓度效应。作这样的变量分离，给动力学数据的实验测定和数据处理带来了很大的方便。本章主要讨论反应速率的浓度效应，由等温条件下测得的动力学实验数据求取反应级数及反应速率系数，从而得到该温度下的反应速率方程，进一步就可计算反应速率以及反应组分的浓度随时间的变化。其次，讨论反应速率的温度效应，采用阿仑尼乌斯方程式关联不同温度的反应速率系数，求取反应的活化能及指前因子。

4.1.1 动力学实验数据

化学反应的速率可由反应物或产物的浓度随时间的变化来确定。通常情况下，化学动力学数据是指在确定温度下，反应在不同时间时反应物或产物浓度的数

据系列。获得反应组分的浓度数据有两种方法,化学分析法与物理化学分析法。

1. 化学分析法

当采用化学分析法时,可直接得到反应组分的浓度数据。当然,各个反应组分的浓度并不都是相互独立的。它们受到化学计量方程和物料衡算关系式的约束,因而不需要测定每个反应组分的浓度。对于简单反应,如果反应物的初始浓度给定,由于受化学计量关系的约束,在反应过程中只要某一组分的浓度确定,其他各组分的浓度将随之而定。这样,对于简单反应来说,反应过程中只需分析得到一个组分浓度,而其余组分的浓度可以通过计算得到。

例如,对某一简单反应化学计量反应式为



$$aA + bB + cC \longrightarrow pP \tag{4.3}$$

若反应过程中通过化学分析得到组分 A 的浓度 c_A,则反应物 B、C 以及产物 P 的浓度可由以下关系式计算得到:

$$c_B = c_{B0} - \frac{b}{a}(c_{A0} - c_A) \tag{4.4}$$

$$c_C = c_{C0} - \frac{c}{a}(c_{A0} - c_A) \tag{4.5}$$

$$c_P = c_{P0} + \frac{p}{a}(c_{A0} - c_A) \tag{4.6}$$

式中 c_{B0}、c_{C0}、c_{P0}分别是组分 B、C、P 的初始浓度。

2. 物理化学分析法

在动力学数据的实验测定中,更多采用物理化学分析法。该方法是测定反应系统中某些物理性质随时间变化的数据。这些物理性质应与反应物和产物的浓度有较简单的关系,且在反应前后有明显的改变。最常用的有电导、旋光度、吸光度、折射率、蒸气压、黏度、气体的压力和体积、稀溶液的比体积等。通过间接测定反应系统的物理量随时间变化的数据,然后转换成组分浓度随时间变化的数据。由于测定物理性质要比用化学分析法测定浓度简便迅速得多,因此,在动力学研究中得到了广泛的应用。

选用的物理量需具备两个条件:一是具有加和性,二是物理量与浓度成线性关系。对于式(4.3)所示的反应,用物理化学分析法测得反应系统在 0、t 和∞时刻的某物理性质 L 的值分别为L_0、L_t 和L_∞,反应组分 A 的浓度相应为 c_{A0}、c_A 和 c_{Ae}。根据物理量应满足的两个条件,可导得下列关系式:

$$\frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0} - c_{Ae}} = \frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_\infty} \tag{4.7}$$

由式(4.7)可得到

$$c_A = c_{A0} + (c_{Ae} - c_{A0}) \frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_\infty} \tag{4.8}$$

若已知组分 A 的初始浓度 c_{A0}及反应时间无限大时的浓度 c_{Ae},通过物理化学分析法测得 L_0、L_t 及L_∞值,利用式(4.8)可计算得到反应时间 t 时组分 A 的浓度 c_A。

如果反应平衡常数很大,反应实际上可以进行到底。若初始浓度满足下述条件:

$$\frac{c_{A0}}{a} \leqslant \frac{c_{B0}}{b} \text{ 以及} \frac{c_{A0}}{a} \leqslant \frac{c_{C0}}{c} \tag{4.9}$$

当反应时间很长时,可以认为反应物 A 已消耗殆尽。这种情况下,$c_{Ae}=0$,式(4.8)可简化为

$$c_A = c_{A0} \frac{L_t - L_\infty}{L_0 - L_\infty} \tag{4.10}$$

上式仅适用于能进行到底的不可逆反应。使用式(4.10),可由物理量来计算反应时间 t 时组分 A 的浓度,再由式(4.4)~(4.6)便可求得其他组分的浓度。

根据获得动力学数据的两种方法,编制了过程 Ck0,用来将反应系统的物理量数据转换成浓度,过程框图见图4-1。

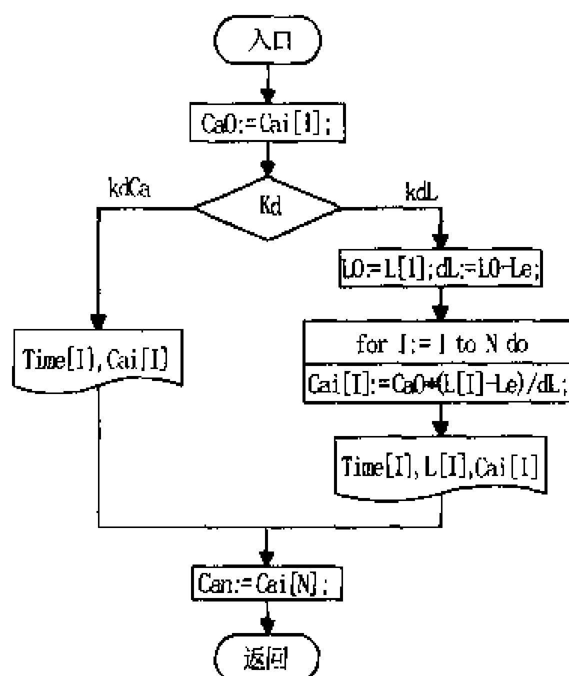


图 4-1　过程 Ck0 的框图

过程 Ck0 通过控制变量 Kd 的取值表示实验数据的类型,当动力学实验数据

由化学分析测定时，应选 Kd = kdCa，这时，过程中会显示反应时间 Time[N]及所对应的组分 A 的浓度 Cai[N]的数据系列。若 Kd = kdL，过程将物理量换算成组分 A 的浓度数据系列。

过程 Ck0 的功能参数表如下：

过 程 名　Ck0

功　　能　将反应系统的物理量数据转换成浓度。

入口参数　N：Byte，实验数据组数。

Kd：KDType，实验数据类型，

取 kdCa 时，表示物质 A 的浓度；

取 kdL 时，表示反应系统的物理量 L。

Time：ArrayN，反应时间 t。

Kd = kdCa 时，Cai：ArrayN，物质 A 的浓度 c_A。

Kd = kdL 时，L：ArrayN，反应系统的物理量 L。

Kd = kdL 时，Le：Real，当 $t=\infty$，物质 A 消耗完时，反应系统的物理量 L_∞。

出口参数　Cai：ArrayN，物质 A 的浓度 c_A。

单元变量　Can：Real。

4.1.2 反应速率方程

由动力学实验数据建立化学反应速率方程，主要有两种方法：积分法和微分法。这两种方法对动力学实验数据进行数据处理时，分别按速率方程的积分形式与微分形式进行关联。

对于反应物 A 在化学反应中的消耗速率 v_A，可以微分式表示为

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A f(c) \tag{4.11}$$

$f(c)$是反应组分浓度的函数，其具体形式取决于所选用的动力学模型。将式(4.11)重新排列并积分：

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{f(c)} = k_A t \tag{4.12}$$

当选定一个动力学模型后，使用 $f(c)$的函数关系式将式(4.12)的左边积分，可得到该动力学模型速率方程的积分形式。

对于简单反应，即各种简单级数的反应及某些特定情况下的反应，式(4.12)的左边积分后可得到解析表达式。不同的反应动力学模型，其速率方程也各不相同。现按反应级数及化学计量系数与初始浓度间关系的特征，把简单反应分为 6

种类型。表 4-1 归类列出了这些反应的速率方程,包括微分式和积分式。前两种类型还分成 3 个次类型。由表可知,3 个次类型之间的区别是参与反应的反应物个数的差异,然而它们的速率方程是相似的。

表 4-1　简单反应($aA+bB+cC \longrightarrow P$)的速率方程

类型	计量系数与初始条件	总级数	分级数	微分形式	积分形式
1A	$b=0, c=0$	1	1,0,0	$v_A = k_A c_A$	$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = k_A t$
1B	$c=0, a:b=c_{A0}:c_{B0}$	1	$\alpha,\beta,0$	$v_A = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} k_A c_A$	$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} k_A t$
1C	$a:b:c=c_{A0}:c_{B0}:c_{C0}$	1	α,β,γ	$v_A = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A c_A$	$\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A t$
2A	$b=0, c=0$	$n(\neq 1)$	n,0,0	$v_A = k_A c_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)k_A t$
2B	$c=0, a:b=c_{A0}:c_{B0}$	$n(\neq 1)$	$\alpha,\beta,0$	$v_A = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} k_A c_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} k_A t$
2C	$a:b:c=c_{A0}:c_{B0}:c_{C0}$	$n(\neq 1)$	α,β,γ	$v_A = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A c_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A t$
3	$c=0, a:b\neq c_{A0}:c_{B0}$	2	1,1,0	$v_A = k_A c_A c_B$	$\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}} = M_B k_A t$
4	$c=0, a:b\neq c_{A0}:c_{B0}$	3	1,2,0	$v_A = k_A c_A c_B^2$	$M_B\left(\frac{1}{c_B}-\frac{1}{c_{B0}}\right) - \ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}} = M_B^2 k_A t$
5	$c=0, a:b\neq c_{A0}:c_{B0}$	3	2,1,0	$v_A = k_A c_A^2 c_B$	$-M_B\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A0}}\right) + \frac{b}{a}\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}} = M_B^2 k_A t$
6	$a:b:c\neq c_{A0}:c_{B0}:c_{C0}$	3	1,1,1	$v_A = k_A c_A c_B c_C$	$\frac{1}{M_1M_2}\ln\frac{c_{A0}}{c_A} - \frac{1}{M_1M_3}\ln\frac{c_{B0}}{c_B} + \frac{1}{M_2M_3}\ln\frac{c_{C0}}{c_C} = k_A t$

表中 $M_1 = bc_{A0} - ac_{B0}, M_2 = cc_{A0} - ac_{C0}, M_3 = cc_{B0} - bc_{C0}, M_B = (bc_{A0} - ac_{B0})/a$

1. 积分法

积分法是一种尝试法。它是将实验数据代入各种类型速率方程的积分式中进行尝试,从中寻找出适合实验数据的速率方程。

为了便于实验数据的处理,将各种类型速率方程的积分形式统一表达成

$$Y = KX \tag{4.13}$$

其中

$$X = t \tag{4.14}$$

$$K = A_K k_A \tag{4.15}$$

对于不同的反应类型,参数 Y, A_K 也不同。将式(4.13)~(4.15)对照表 4-1 中各种类型速率方程的积分式,可得到各自的 Y, A_K 等参数式,将其列于表 4-2 中。

表 4-2 积分法拟合方程式 $Y=KX$ 的参数表

类型	X	Y	$A_K=K/k_A$
1A	t	$\ln\frac{c_{A0}}{c_A}$	1
1B			$\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}$
1C			$\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma}$
2A		$c_A^{1-n}-c_{A0}^{1-n}$	$n-1$
2B			$(n-1)\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}$
2C			$(n-1)\left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma}$
3		$\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}}$	M_B
4		$M_B\left(\frac{1}{c_B}-\frac{1}{c_{B0}}\right)-\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}}$	M_B^2
5		$-M_B\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A0}}\right)+\frac{b}{a}\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}}$	M_B^2
6		$\frac{1}{M_1M_2}\ln\frac{c_{A0}}{c_A}-\frac{1}{M_1M_3}\ln\frac{c_{B0}}{c_B}+\frac{1}{M_2M_3}\ln\frac{c_{C0}}{c_C}$	1

积分法确定速率方程及其参数的步骤是:(1)假设反应为某一种类型,利用表 4-1,由实验数据计算相应的参数 X,Y 及 A_K 的数据;(2)根据这些参数值,通过方程式(4.13)求得 K,再由式(4.15)解得速率系数 $k_A=K/A_K$;(3)利用上述步骤对该反应可能选用的速率方程类型依此尝试,由计算结果检验各速率方程对实验数据的符合程度;(4)选择符合程度最好的作为该反应的速率方程,它所属的级数可认为是反应的级数。

由实验数据求取方程式(4.13)的 K 值,可采用逐点法或线性回归法。逐点法是利用上述计算步骤,对每一个实验点都计算一个速率系数 k_A。若所得的 k_A 值在一定误差范围内保持恒定,那么所选的速率方程被认为是合适的,该方程的级数就是这个反应的级数,取所有 k_A 的算术平均值作为速率系数值。线性回归法是根据式(4.13)是线性方程的特点,由各实验点上的 X、Y 数值,应用一元线性回归方法进行数据拟合得到直线的斜率即 K 值,再由 $k_A=K/A_K$ 得到速率系数值。最后根据相关系数 r 绝对值的大小来反映变量 X 与 Y 之间的线性相关程度,它间接反映速率方程与实验数据的符合程度。显然,对各种类型的速率方程,应选择拟合时相关系数绝对值最大的一个作为该反应的速率方程。

根据上述计算步骤及数据处理方法,编制了积分法确定速率方程的过程 Ckim,框图见图4-2。由图可见,进入过程后,首先通过输入各反应物的反应分级

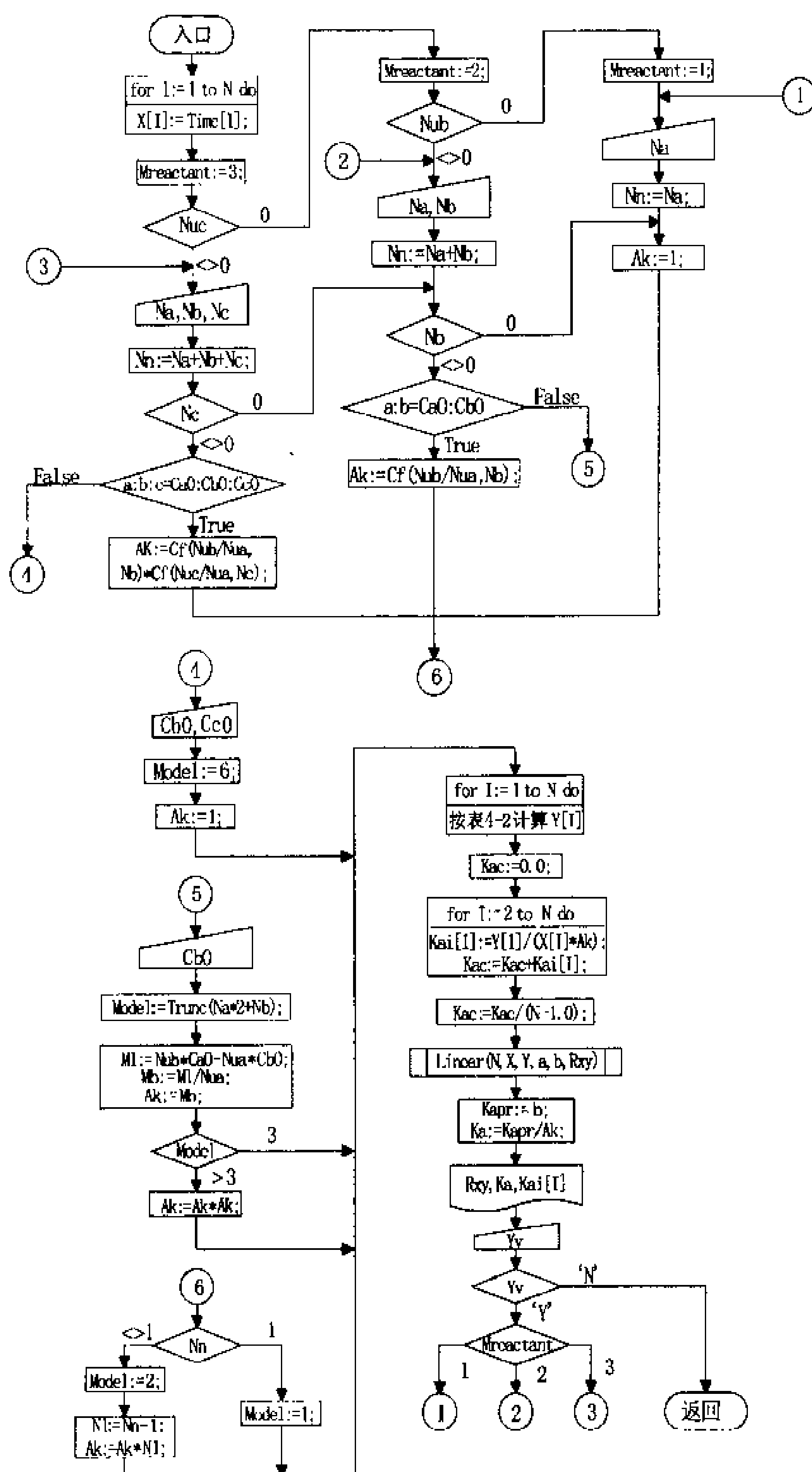


图4-2　过程Ckim的框图

数 Na、Nb 和 Nc,选择反应的初始条件或输入反应物的初始浓度 Ca0、Cb0 和 Cc0,并选择速率方程的类型。过程中根据反应物的计量系数、初始浓度及反应分级数的取值情况,自动确定所选择的速率方程类型 Model 的数值。过程根据速率方程的类型,由动力学实验数据及初始条件计算参数 X, Y, A_K 的数值。然后,通过调用一元线性回归过程 Linear,拟合得到速率系数 Ka;同时,过程内还用逐点法计算各实验点上的速率系数 Kai。显示上述计算结果以及线性相关系数 Rxy,可作为判断的依据。最后,通过控制参数 Yv 的取值确定是否要继续对其他类型速率方程进行尝试。若 Yv 取为'Y',表示需要继续进行尝试。若 Yv 取为'N',则打印所确定的速率方程及其参数值,打印后结束。

过程 Ckim 的功能参数表如下:

过 程 名　Ckim

功　　能　积分法确定简单反应的速率方程。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

　　　　　Time:ArrayN,反应时间 t。

　　　　　Cai:ArrayN,物质 A 的浓度 c_A。

出口参数　Mreactant:Byte,反应物个数。

　　　　　Model:Byte,速率方程类型。

　　　　　Ka:Real,简单反应的速率系数。

　　　　　Kai:ArrayN,各实验点上的速率系数。

全程变量　Nua,Nub,Nuc:Real(入)。

　　　　　Na,Nb,Nc:Real(出,在过程内输入)。

单元变量　M1,M2,M3,Mb,Mc,Ca0,Cb0,Cc0,Kapr:Real。

调用过程　Linear。

调用函数　Cf。

2. 微分法

微分法采用速率方程的微分形式作为关联方程,对反应速率随反应物浓度变化的数据进行拟合,求取反应级数及速率系数。由于大多数动力学实验是测定反应组分浓度随时间变化的数据,而不是反应速率,因此,必须由实验测得的 c_A-t 数据系列求取各实验点上的导数值 dc_A/dt,它的负值即为相应点上的反应速率 v_A,由此获得 c_A-v_A数据系列。

对于式(4.3)表示的简单反应,组分 A 的反应速率可表示为

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \tag{4.16}$$

在一些特定情况下,用微分法确定上述速率方程十分方便。例如表 4 - 1 中前两种类型的反应,即反应物的初始浓度满足下述条件:

$$c_{A0} : c_{B0} : c_{C0} = a : b : c \tag{4.17}$$

上述比例关系成立时,有

$$\begin{cases} c_{B0} = \dfrac{b}{a} c_{A0} \\ c_{C0} = \dfrac{c}{a} c_{A0} \end{cases} \tag{4.18}$$

于是,反应过程中组分 B,C 的浓度为

$$\begin{cases} c_B = c_{B0} - \dfrac{b}{a}(c_{A0} - c_A) = \dfrac{b}{a} c_A \\ c_C = c_{C0} - \dfrac{c}{a}(c_{A0} - c_A) = \dfrac{c}{a} c_A \end{cases} \tag{4.19}$$

将上述关系代入式(4.16),反应速率可表示为

$$\upsilon_A = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A c_A^{\alpha+\beta+\gamma} = K c_A^n \tag{4.20}$$

其中

$$n = \alpha + \beta + \gamma \tag{4.21}$$

$$K = \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\frac{c}{a}\right)^{\gamma} k_A = A_K k_A \tag{4.22}$$

式中 n 为反应总级数。$n=1$ 时,该反应为第 1 种类型的反应;当 $n \neq 1$ 时,为第 2 种类型的反应。前已指出,这两种类型的反应各有三个次类型,对应于反应物的个数分别是 1,2,3。不难看出,这三种次类型的参数 A_K 各不相同,分别是:

$$A_K = \begin{cases} 1, & \text{反应物为一个} \\ \left(\dfrac{b}{a}\right)^{\beta}, & \text{反应物为二个} \\ \left(\dfrac{b}{a}\right)^{\beta}\left(\dfrac{c}{a}\right)^{\gamma}, & \text{反应物为三个} \end{cases} \tag{4.23}$$

对式(4.20) 的两边取对数,得

$$\ln\{\upsilon_A\} = \ln\{K\} + n\ln\{c_A\} \tag{4.24}$$

上式表明,$\ln\{\upsilon_A\}$ 与 $\ln\{c_A\}$ 之间为线性关系。令

$$Y = \ln\{\upsilon_A\} \tag{4.25}$$

$$X = \ln\{c_A\} \tag{4.26}$$

式(4.24)可写成线性方程

$$Y = A + BX \tag{4.27}$$

直线的截距和斜率分别是

$$\begin{cases} A = \ln\{K\} \\ B = n \end{cases} \tag{4.28}$$

由直线的斜率和截距得到速率方程参数

$$n = B \tag{4.29}$$

$$k_A = \frac{K}{A_K} = \frac{\exp(A)}{A_K} \tag{4.30}$$

采用微分法可直接求得反应级数,不仅可以处理级数为整数的反应,还可处理级数为分数的反应。必须指出,通常对反应级数的计算值要进行修正,取与计算值最接近的某一整数或分数作为该反应的实际反应级数 n。同时,由修正后的反应级数可重新计算反应速率系数。结合式(4.20)及(4.22)可得

$$k_A = \frac{v_A}{c_A^n A_K} \tag{4.31}$$

利用上式,逐点计算各实验点上的 k_A,最后取其算术平均值作为该反应的速率系数。

对于实验测定的 c_A-t 数据系列,可采用数值微分法计算各实验点上的导数值,取导数值的负值得到相应点上的反应速率 v_A。下面,在三点二次插值方法的基础上,给出数值微分的计算公式。

若已知函数 $y=f(x)$在点 x_{i-1},x_i,x_{i+1}上的值为 y_{i-1},y_i,y_{i+1},那么二次插值公式为

$$f(x) = y_{i-1} + f(x_{i-1},x_i)(x - x_{i-1}) + f(x_{i-1},x_i,x_{i+1})(x - x_{i-1})(x - x_i) \tag{4.32}$$

式中,以记号 $f(x_{i-1},x_i)$表示一阶均差,以记号 $f(x_{i-1},x_i,x_{i+1})$表示二阶均差,其计算公式如下:

$$f(x_{i-1},x_i) = \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \tag{4.33}$$

$$f(x_{i-1},x_i,x_{i+1}) = \frac{f(x_{i-1},x_{i+1}) - f(x_{i-1},x_i)}{x_{i+1} - x_i} \tag{4.34}$$

根据均差的对称性,即均差与点的排列次序无关,例如二阶均差也可按下式计算:

$$f(x_{i-1},x_i,x_{i+1}) = f(x_i,x_{i-1},x_{i+1}) = \frac{f(x_{i+1},x_i) - f(x_i,x_{i-1})}{x_{i+1} - x_{i-1}} \tag{4.35}$$

对式(4.32)求导,得

$$f'(x) = f(x_{i-1},x_i) + f(x_{i-1},x_i,x_{i+1})(2x - x_{i-1} - x_i) \tag{4.36}$$

代入 $x=x_i$,得到点 x_i 上的导数值

$$f'(x_i) = f(x_{i-1}, x_i) + f(x_{i-1}, x_i, x_{i+1})(x_i - x_{i-1}) \tag{4.37}$$

将 $x = x_{i-1}$代入式(4.36)，得到点 x_{i-1}上的导数值

$$f'(x_{i-1}) = f(x_{i-1}, x_i) - f(x_{i-1}, x_i, x_{i+1})(x_i - x_{i-1}) \tag{4.38}$$

若将 x_{i-1}, x_i, x_{i+1}三点次序改变成 x_{i+1}, x_i, x_{i-1}，同时对 y_{i-1}, y_i, y_{i+1}也相应改变次序成 y_{i+1}, y_i, y_{i-1}，利用式(4.38)可得到点 x_{i+1}上的导数值

$$\begin{aligned} f'(x_{i+1}) &= f(x_{i+1}, x_i) - f(x_{i+1}, x_i, x_{i-1})(x_i - x_{i+1}) \\ &= f(x_i, x_{i+1}) + f(x_{i-1}, x_i, x_{i+1})(x_{i+1} - x_i) \end{aligned} \tag{4.39}$$

对于 N 组 x-y 数据系列，第 1 点 x_1 的导数 $y'(x_1)$按式(4.38)计算，第 N 点 x_N 的导数 $y'(x_N)$按式(4.39)计算，其余点 x_i 的导数 $y'(x_i)$按式(4.37)计算。

根据上述计算步骤与数据处理方法，编制了微分法确定速率方程的过程 Ckdm，框图见图4－3。由图可知，过程 Ckdm 大致分为四个部分：第一部分，由数值微分法计算各实验点上的反应速率；第二部分，采用一元线性回归方法确定速率方程，得到反应级数；第三部分，对反应级数的计算值进行修正，输入各反应物的分级数；根据反应级数逐点计算反应速率系数；第四部分，由反应级数确定简单反应的类型。

过程 Ckdm 的功能参数表如下：

过 程 名　Ckdm

功　　能　微分法确定简单反应的速率方程。

入口参数　N：Byte，实验数据组数。

Time：ArrayN，反应时间 t。

Cai：ArrayN，物质 A 的浓度 c_A。

出口参数　Mreactant：Byte，反应物的个数。

Model：Byte，速率方程的类型。

Ka：Real，简单反应的速率系数。

Kai：ArrayN，逐点计算的速率系数。

全程变量　Nua，Nub，Nuc：Real(入)。

Na，Nb，Nc：Real(在过程内输入，出)。

单元变量　Kapr：Real。

调用过程　Linear。

调用函数　Cf。

对动力学实验数据进行处理，确定速率方程及其参数的主程序框图见图4－4。由图可见，首先要输入动力学实验数据，包括数据组数，数据类型 Md，当 Md＝'C'

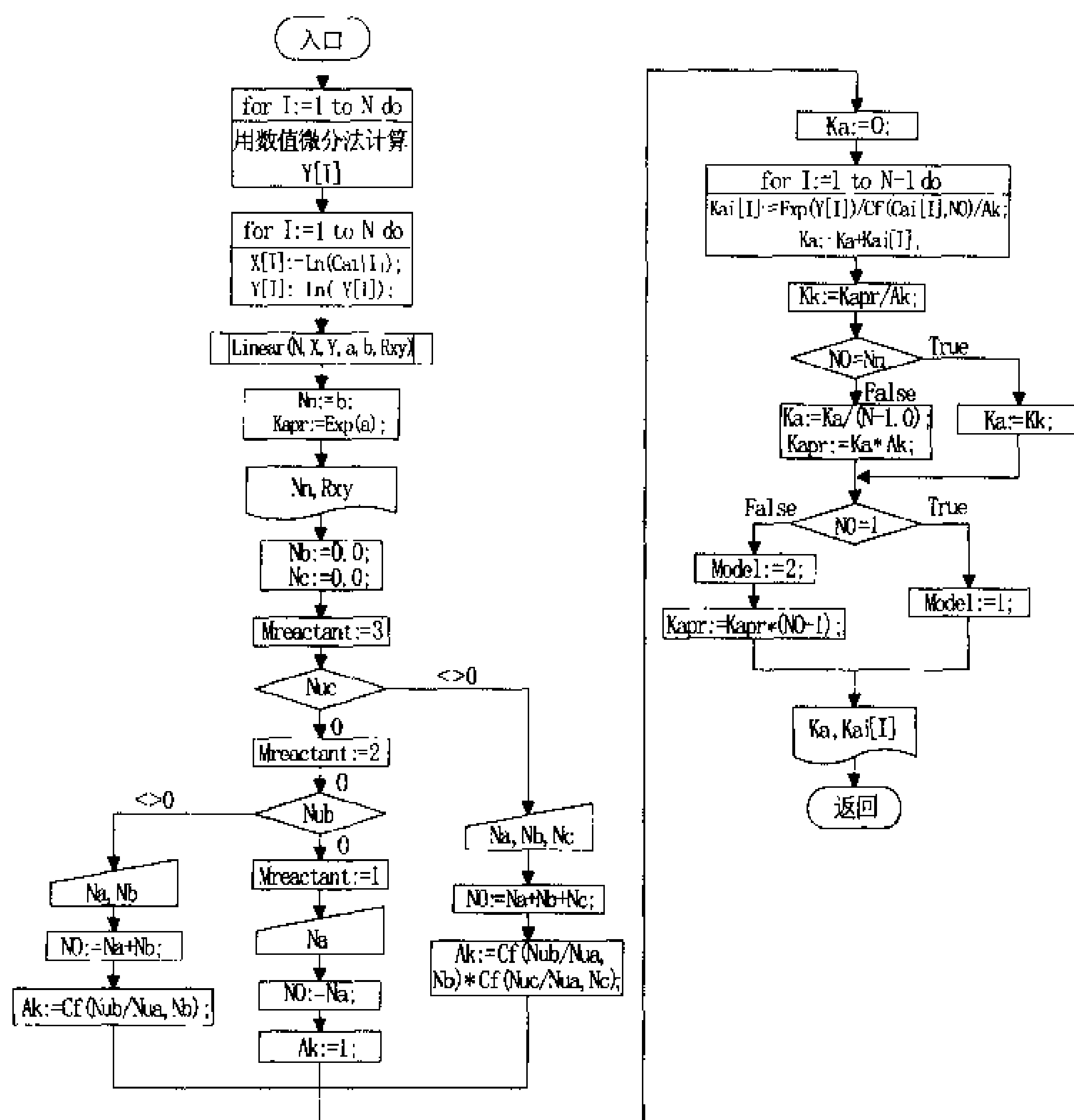


图 4-3 过程 Ckdm 的框图

时,需要输入时间-浓度数据系列;当 Md='L'时,需要输入时间-物理量数据系列,然后输入反应方程式中物质 A、B、C 的化学计量系数,并调用过程 Ck0 把物理量转换为浓度数据。接着,输入方法控制参数 Mk,当 Mk='I'时,表示采用积分法,需调用过程 Ckim;当 Mk='D'时,表示采用微分法,则调用过程 Ckdm。至此,求得速率方程及其参数,打印结果后,在结点①处程序转至结束。

上面的讨论,仅对第 1、第 2 类型的反应用微分法确定速率方程。如果反应物不只一种,而且反应物的初始浓度与化学计量系数的关系不满足条件式(4.17),应用微分法时需采用多元线性回归方法,或采用过量浓度法确定反应的分级数 α,β,γ。

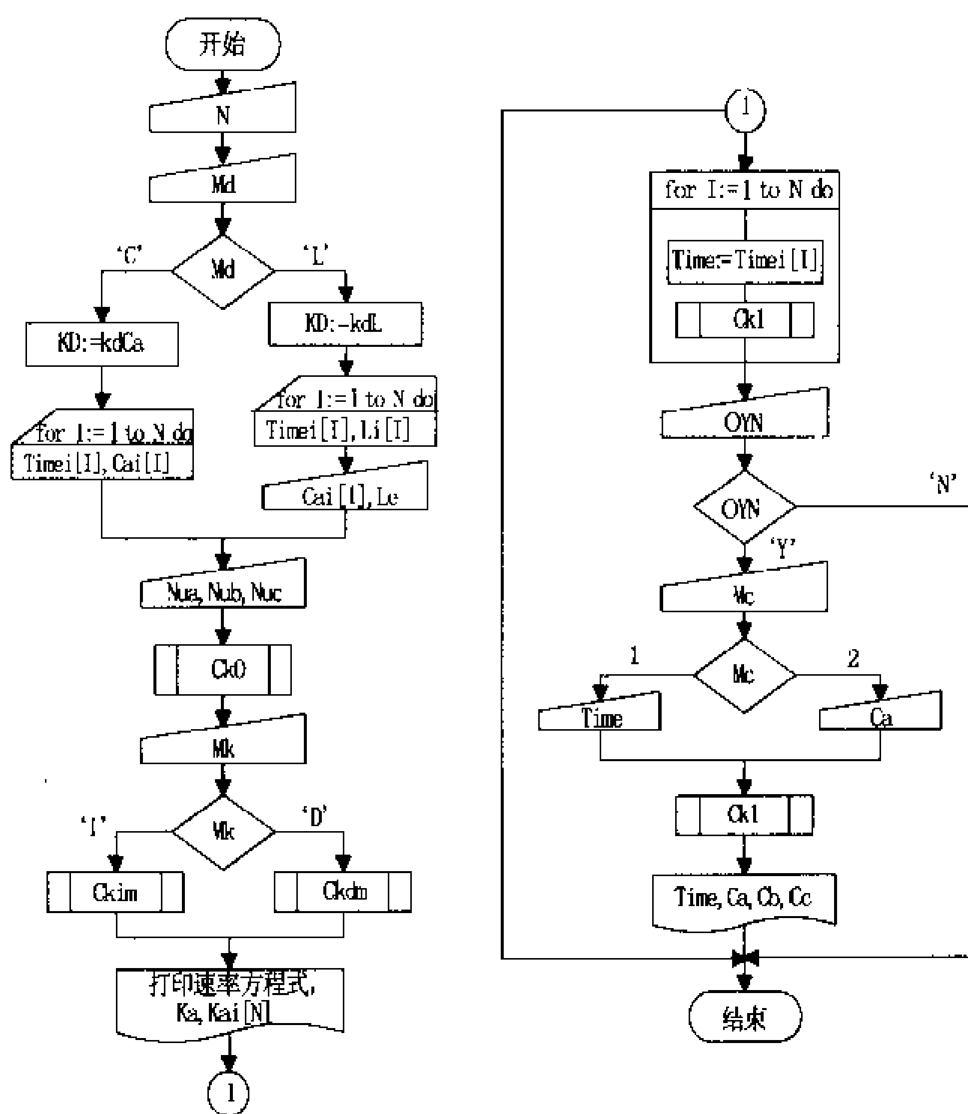


图 4-4　简单反应动力学计算的主程序框图

考虑更为普遍的幂函数型速率方程式

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \cdots \tag{4.40}$$

对上式两边取对数,可得

$$\ln\{v_A\} = \ln\{k_A\} + \alpha\ln\{c_A\} + \beta\ln\{c_B\} + \gamma\ln\{c_C\} + \cdots \tag{4.41}$$

显然,上式相当于下列多元线性多项式:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \cdots \tag{4.42}$$

可采用多元线性回归方法,对动力学实验数据拟合求得多项式(4.42)的系数 $a_0 = \ln\{k_A\}$, $a_1 = \alpha$, $a_2 = \beta$, $a_3 = \gamma$, …。

根据以上公式,建立普遍的幂函数型速率方程式已经编制为过程 Experience,过程框图见图4-5。

过程 Experience 的功能参数表如下：

过 程 名 Experience

功　　能 幂函数型速率方程式的建立。

入口参数 M:Byte,物质数。

N:Byte,数据组数。

Pi:ArrayMN,物质的分压,Pa。

Vi:ArrayN,物质的反应速率。

出口参数 Ai:ArrayM,模型参数的估计值。

调用过程 Mlinear。

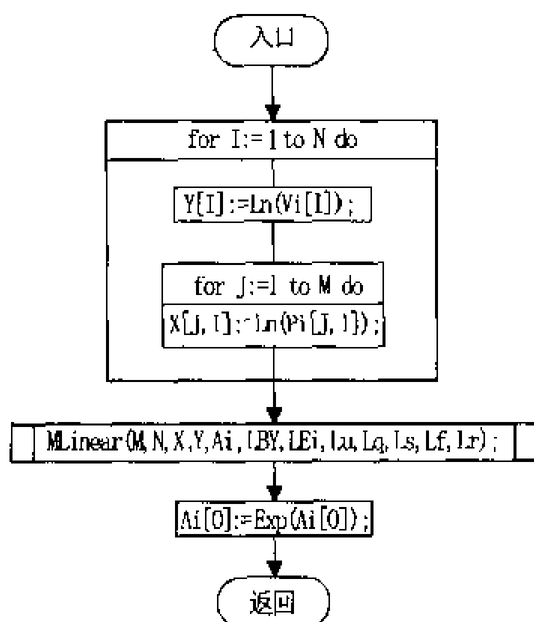


图 4-5 过程 Experience 的框图

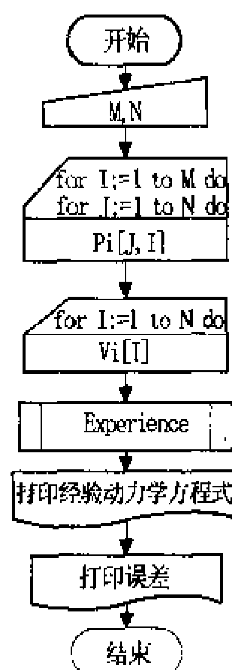


图 4-6 建立幂函数型速率方程式的主程序框图

建立幂函数型速率方程式的主程序框图见图4-6。由图可见,需要输入的数据有:物质数 M、实验数据组数 N,各物质的分压 Pi[M,N]和反应速率 Vi[N]。然后调用过程 Experience 进行多相催化反应经验动力学方程式的建立。最后打印动力学方程式和关联误差后程序结束。

4.1.3 反应时间与反应结果的计算

当反应速率方程及其参数已知时,可直接计算反应速率及反应组分浓度随时间变化的关系。例如,由反应时间求反应速率及反应组分的浓度,或由反应物的残余浓度计算反应所需时间及其反应速率。常将计算结果绘制成图,直观地用曲线

表示反应速率或组分浓度随时间变化的关系,这种曲线称之为反应动力学曲线。

利用式(4.14)、(4.15)可将式(4.13)改写成

$$Y - A_k k_A t = 0 \tag{4.43}$$

由表4-2知,参数 A_k 仅决定于反应类型及初始条件,参数 Y 则是反应组分浓度的函数。对于简单反应,反应物B,C的浓度可用反应物A的浓度表示

$$c_B = c_{B0} - \frac{b}{a}(c_{A0} - c_A) = -\frac{bc_{A0} - ac_{B0}}{a} + \frac{b}{a}c_A \tag{4.44a}$$

$$c_C = c_{C0} - \frac{c}{a}(c_{A0} - c_A) = -\frac{cc_{A0} - ac_{C0}}{a} + \frac{c}{a}c_A \tag{4.44b}$$

因此,参数 Y 是关于 c_A 的单变量函数。已知反应时间 t,可用方程式(4.43)求解得到 c_A,并用式(4.44a)、(4.44b)计算 c_B、c_C。

对于各种类型的反应,根据表4-2选择相应的参数 Y,并将 A_k 表达式代入方程式(4.43)中,则表4-2中前三种类型的反应,方程式(4.43)的解可用以下解析式表示:

第1类反应:
$$c_A = c_{A0}\exp(-A_k k_A t) \tag{4.45}$$

第2类反应:
$$c_A = (c_{A0}^{1-n} + A_k k_A t)^{\frac{1}{1-n}} \tag{4.46}$$

第3类反应:
$$c_A = \frac{c_{A0}(bc_{A0} - ac_{B0})}{bc_{A0} - ac_{B0}\exp(-A_k k_A t)} \tag{4.47}$$

对第4~6类反应,方程式(4.43)的求解,只能采用数值解法。建立函数

$$f(c_A) = Y - A_k k_A t \tag{4.48}$$

采用弦截法求解函数 $f(c_A)$ 的零点,得到方程式(4.43)的数值解 c_A。迭代公式为

$$c_A^{(r+1)} = c_A^{(r)} - f(c_A^{(r)})\frac{c_A^{(r)} - c_A^{(r-1)}}{f(c_A^{(r)}) - f(c_A^{(r-1)})} \tag{4.49}$$

两个迭代初值取:$c_A^{(0)} = c_{A0}$,$c_A^{(1)} = c_{A0}/5$。

由反应物的残余浓度求算反应所需时间,计算较为简单。由式(4.43)可得

$$t = \frac{Y}{A_k K_A} \tag{4.50}$$

根据残余浓度 c_A,按式(4.44a)、(4.44b)可计算 c_B、c_C,对各种类型的反应按表4-2计算参数 Y,然后用式(4.50)可直接求得反应时间 t。

反应物浓度 c_A,c_B,c_C 确定后,反应物的消耗速率可按下列公式计算:

$$\begin{cases} \upsilon_A = -\dfrac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \\ \upsilon_B = -\dfrac{dc_B}{dt} = \dfrac{b}{a}\upsilon_A \\ \upsilon_C = -\dfrac{dc_C}{dt} = \dfrac{c}{a}\upsilon_A \end{cases} \tag{4.51}$$

根据上述计算公式编制了简单反应动力学计算的过程 Ck1，框图见图4－7。过程 Ck1 通过对控制变量 Ic 的输入来选择计算内容，若取 Ic＝1，过程由反应时间计算反应速率及各组分浓度；若取 Ic＝2，则由反应物 A 的残余浓度 c_A求算反应时间及反应速率。

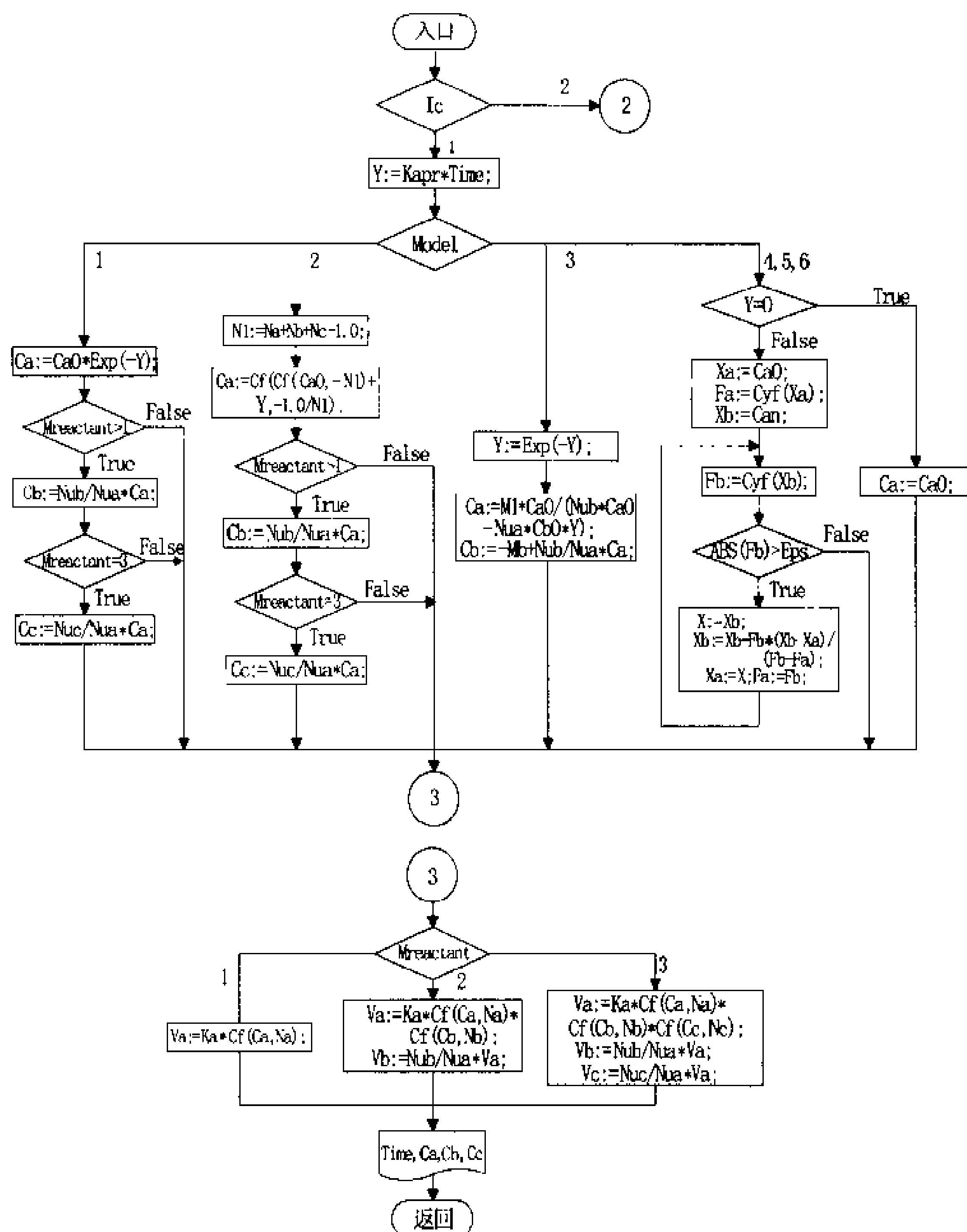


图 4－7 过程 Ck1 的框图 1

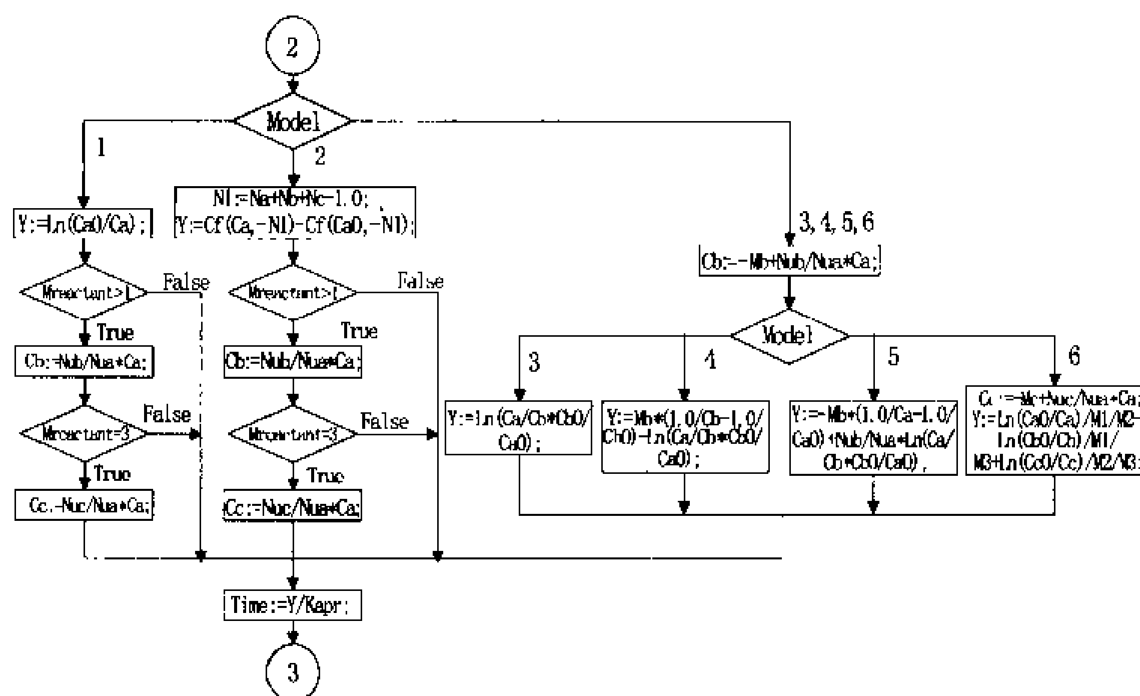


图 4-7　过程 Ck1 的框图 2

过程 Ck1 的功能参数表如下：

过 程 名　Ck1

功　　能　简单反应的动力学计算。

入口参数　Ic:Byte,选择计算类型。

　　Ic=1 时,由时间计算反应物浓度及反应速率；

　　Ic=2 时,由物质 A 的浓度计算反应时间及反应速率。

Mreactant:Byte,反应物个数。

Model:Byte,速率方程类型。

Time:Real,反应时间(Ic=1 时)。

Ca:Real,物质 A 的浓度 c_A(Ic=2 时)。

Ka:Real,反应速率系数。

出口参数　Time:Real,反应时间(Ic=2 时)。

Ca,Cb,Cc:Real,物质 A、B、C 的浓度(Ic=1 时)。

Va,Vb,Vc:Real,物质 A、B、C 的消耗速率。

全程变量　Nua,Nub,Nuc:Real(入)。

Na,Nb,Nc:Real(入)。

单元变量　M1,M2,M3,Mb,Mc,Ca0,Cb0,Cc0,Can,Kapr:Real。

调用函数　Cf,Cyf。

过程 Ck1 中,对第 4~6 类反应需要调用函数 Cyf,该函数按式(4.48)计算 $f(c_A)$的值。

简单反应动力学计算的主程序框图见图4-4。如图所示,对动力学实验数据进行处理,确定速率方程后,经过结点①继续进行计算,对各实验点由反应时间调用过程 Ck1 计算各组分浓度,计算结果可与实验值进行比较。然后,由输入的 OYN 的值,控制是否需要继续计算,如果 OYN ='N',程序直接转至结束。OYN='Y'表示要继续计算,这时需要输入计算类型 Mc 的值,当 Mc=1 时,表示由时间计算反应物浓度及反应速率,需要输入反应时间;当 Mc=2 时,表示由物质 A 的浓度计算反应时间及反应速率,需要输入反应物 A 的浓度。然后再调用过程 Ck1,继续进行动力学的有关计算。打印结果后,程序结束。

4.1.4 温度对反应速率的影响

温度对化学反应的影响十分敏感,它的主要作用是改变速率常数或速率系数。对于简单反应,式(4.2)中反应速率的温度效应与浓度效应可以分开处理。温度效应是指反应的速率系数随温度变化的关系。这一关系可用阿仑尼乌斯方程式来表示:

$$k(T) = A\exp(-E_a/RT) \qquad (4.52)$$

它说明简单反应的速率系数按指数律随温度变化。式中 A 与 E_a是由反应本性决定的两个常数,而与浓度无关,分别称为指前因子与阿仑尼乌斯活化能。阿仑尼乌斯活化能的大小反映了反应速率随温度变化的程度。活化能较大的反应,温度对反应速率影响较显著,升高温度能显著加快反应速率,活化能较小的反应则反之。阿仑尼乌斯活化能和指前因子是化学反应的重要特性。

将式(4.52)两边取对数,得

$$\ln\{k\} = \ln\{A\} - E_a/RT \qquad (4.53)$$

上式表明速率系数的对数与温度的倒数成线性关系。因此,当有几个温度下的动力学实验数据时,首先可分别求取这些温度下的速率系数 k,然后采用一元线性回归方法,按式(4.53)以 $\ln\{k\}$对 $1/T$ 数据进行拟合,得到直线的斜率为 $-E_a/R$、截距为 $\ln\{A\}$,由此可求得反应的活化能 E_a及指前因

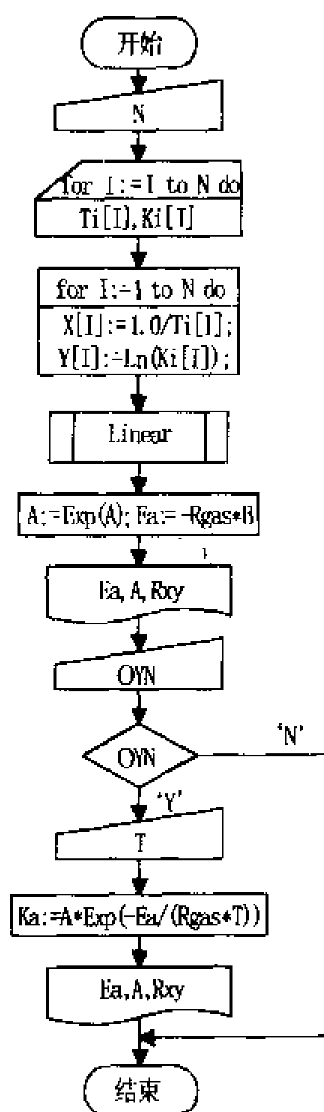


图4-8 计算反应活化能的主程序框图

子 A。

利用不同温度反应速率系数的数据，计算反应活化能的主程序框图见图4-8。计算中需要调用一元线性回归过程 Linear。打印结果后，由输入的 OYN 的值，控制是否需要继续计算，如果 OYN = ‘N’，程序直接转至结束。OYN = ‘Y’表示要继续计算，只要输入温度的值就可按式(4.52)计算该温度的速率系数值。

4.2 复杂反应

4.2.1 对峙反应

考虑如下对峙反应：



$$aA + bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD \tag{4.54}$$

物质 A 的消耗速率为：

$$\upsilon_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^a c_B^b - k_2 c_C^c c_D^d \tag{4.55}$$

反应达到平衡时，$\upsilon_A = 0$，由上式可得

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{Ce}^c c_{De}^d}{c_{Ae}^a c_{Be}^b} \tag{4.56}$$

式中下标 e 表示相应量的平衡值。上式表明正逆反应的速率系数之比等于以浓度表示的化学平衡常数，即

$$K = \frac{k_1}{k_2} \tag{4.57}$$

若以物质 A 浓度的减小值 $x = c_{A0} - c_A$ 作为变量，利用式(4.55)及(4.57)可将反应速率表示成

$$\upsilon_A = \frac{dx}{dt} = k_1\left[(c_{A0} - x)^a\left(c_{B0} - \frac{b}{a}x\right)^b - \frac{1}{K}\left(c_{C0} + \frac{c}{a}x\right)^c\left(c_{D0} + \frac{d}{a}x\right)^d\right] \tag{4.58}$$

简记为

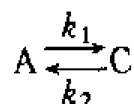
$$\frac{dx}{dt} = k_1 f(x) \tag{4.59}$$

那么，速率方程的积分表达式可写成

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = k_1 t \tag{4.60}$$

1、一级对峙反应

设一级对峙反应为



其反应速率为

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left[(c_{A0} - x) - \frac{1}{K}(c_{C0} + x)\right] \tag{4.61}$$

相应有

$$f(x) = c_{A0} - \frac{1}{K}c_{C0} - \frac{1+K}{K}x \tag{4.62}$$

将 $f(x)$ 的函数式代入式(4.60)积分，经整理得

$$\ln\frac{c_{A0} - \frac{1}{K}c_{C0}}{c_{A0} - \frac{1}{K}c_{C0} - \frac{1+K}{K}x} = \frac{1+K}{K}k_1 t \tag{4.63}$$

平衡时，$dx/dt = 0$，由式(4.61)可得

$$c_{A0} - \frac{1}{K}c_{C0} = \frac{1+K}{K}x_e \tag{4.64}$$

把上式代入式(4.63)后，最后得到

$$\ln\frac{x_e}{x_e - x} = \frac{1+K}{K}k_1 t \tag{4.65}$$

若令

$$Y = \ln\frac{x_e}{x_e - x} \tag{4.66}$$

$$X = t \tag{4.67}$$

则式(4.65)可表示成

$$Y = BX \tag{4.68}$$

把上式同式(4.65)比较可得直线的斜率为

$$B = \frac{1+K}{K}k_1 \tag{4.69}$$

因此，当已知平衡时物质 A 浓度的变化值 x_e时，由动力学实验数据经变换得到 Y-X数据系列，采用一元线性回归方法对数据进行拟合，得到直线的斜率 B。于是，由式(4.69)可得正、逆反应的速率系数为

$$\begin{cases} k_1 = \dfrac{K}{1+K}B \\ k_2 = \dfrac{k_1}{K} \end{cases} \tag{4.70}$$

由上式可见,在数据处理前必须知道平衡常数 K,而平衡常数 K 可由平衡浓度计算。

求得反应的速率系数后,可进一步计算组分的浓度及反应速率随时间变化的关系。由式(4.65)可得到

$$x = x_e - x_e \exp[-(k_1 + k_2)t] \tag{4.71}$$

或写成

$$c_A = c_{Ae} - x_e \exp[-(k_1 + k_2)t] \tag{4.72}$$

物质C的浓度可由下式得到:

$$c_C = c_{C0} + c_{A0} - c_A \tag{4.73}$$

利用式(4.72)及(4.73)可计算任意时间 t 时各组分的浓度。

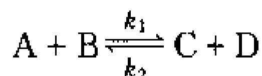
由式(4.72)可得

$$t = \frac{\ln \dfrac{x_e}{c_A - c_{Ae}}}{k_1 + k_2} \tag{4.74}$$

利用上式可由物质A的残余浓度 c_A 计算所需的反应时间 t。

2. 二级对峙反应

正、逆反应都是二级,设:



$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

其速率方程可表示为

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left[(c_{A0} - x)(c_{B0} - x) - \frac{1}{K}(c_{C0} + x)(c_{D0} + x)\right] \tag{4.75}$$

相应有

$$\begin{aligned} f(x) &= (c_{A0} - x)(c_{B0} - x) - \frac{1}{K}(c_{C0} + x)(c_{D0} + x) \\ &= c_{A0}c_{B0} - \frac{c_{C0}c_{D0}}{K} - \left(c_{A0} + c_{B0} + \frac{c_{C0} + c_{D0}}{K}\right)x + \left(1 - \frac{1}{K}\right)x^2 \end{aligned} \tag{4.76}$$

可简记为

$$f(x) = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 \tag{4.77}$$

其中

$$\begin{cases} a_1 = c_{A0}c_{B0} - \dfrac{c_{C0}c_{D0}}{K} \\ -a_2 = c_{A0} + c_{B0} + \dfrac{c_{C0}c_{D0}}{K} \\ a_3 = 1 - \dfrac{1}{K} \end{cases} \tag{4.78}$$

将 $f(x)$ 的函数式(4.77)代入式(4.60)得

$$\int_0^x \frac{dx}{a_1 + a_2 x + a_3 x^2} = k_1 t \tag{4.79}$$

上式左边经积分运算后，可得到

$$\frac{1}{\delta}\ln\frac{\left(\dfrac{2a_3}{a_2 - \delta}\right)x + 1}{\left(\dfrac{2a_3}{a_2 + \delta}\right)x + 1} = k_1 t \tag{4.80}$$

式中

$$\delta = \sqrt{a_2^2 - 4a_1 a_3} \tag{4.81}$$

式(4.80)就是二级对峙反应速率方程的积分形式。事实上，式(4.80)不仅能适用于正、逆方向都是二级的对峙反应，而且对于至少有一个方向为二级的其他对峙反应(另一方向是一级或二级)也能适用。当然，对不同的对峙反应，式(4.77)中的系数 a_1、a_2、a_3 值也不同。表 4－3 列出了这些对峙反应的速率方程及相应的 a_1、a_2、a_3 值。

表 4－3 列出了 9 种类型的对峙反应，除第一类型为正、逆方向都是一级的对峙反应之外，其他类型的对峙反应速率方程的积分形式都用式(4.80)表示。若引入变量

$$X = t$$

$$Y = \frac{1}{\delta}\ln\frac{\left(\dfrac{2a_3}{a_2 - \delta}\right)x + 1}{\left(\dfrac{2a_3}{a_2 + \delta}\right)x + 1} \tag{4.82}$$

则式(4.80)也可简记为式(4.68)的形式，即 $Y = BX$，而直线的斜率 $B = k_1$。当各组分的初始浓度和平衡常数已知时，按表 4－3 可计算得到该对峙反应的 a_1、a_2、a_3 值。然后，由动力学实验数据经变换得到 Y－X 数据系列，采用一元线性回归方法对数据进行拟合，得到直线的斜率 B。于是，可得正、逆反应的速率系数为

$$\begin{cases} k_1 = B \\ k_2 = \dfrac{k_1}{K} \end{cases} \tag{4.83}$$

表 4-3　对峙反应的速率方程

类型	反应式	微分式 $v_A = \dfrac{dx}{dt}$	式(4.77)的系数		
			a_1	$-a_2$	a_3
1	$A \rightleftharpoons C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+x)\right]$			
2	$2A \rightleftharpoons C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)^2-\frac{1}{K}\left(c_{C0}+\frac{1}{2}x\right)\right]$	$c_{A0}^2-c_{C0}/K$	$2c_{A0}+1/2K$	1
3	$A \rightleftharpoons 2C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+2x)^2\right]$	$c_{A0}-c_{C0}^2/K$	$1+4c_{C0}/K$	$-4/K$
4	$2A \rightleftharpoons 2C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)^2-\frac{1}{K}(c_{C0}+x)^2\right]$	$c_{A0}^2-c_{C0}^2/K$	$2c_{A0}+2c_{C0}/K$	$1-1/K$
5	$A \rightleftharpoons C+D$	$k_1\left[(c_{A0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+x)(c_{D0}+x)\right]$	$c_{A0}-c_{C0}c_{D0}/K$	$1+(c_{C0}+c_{D0})/K$	$-1/K$
6	$A+B \rightleftharpoons C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+x)\right]$	$c_{A0}c_{B0}-c_{C0}/K$	$c_{A0}+c_{B0}+1/K$	1
7	$2A \rightleftharpoons C+D$	$k_1\left[(c_{A0}-x)^2-\frac{1}{K}\left(c_{C0}+\frac{1}{2}x\right)\left(c_{D0}+\frac{1}{2}x\right)\right]$	$c_{A0}^2-c_{C0}c_{D0}/K$	$2c_{A0}+(c_{C0}+c_{D0})/2K$	$1-1/4K$
8	$A+B \rightleftharpoons 2C$	$k_1\left[(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+2x)^2\right]$	$c_{A0}c_{B0}-c_{C0}^2/K$	$c_{A0}+c_{B0}+4c_{C0}/K$	$1-4/K$
9	$A+B \rightleftharpoons C+D$	$k_1\left[(c_{A0}-x)(c_{B0}-x)-\frac{1}{K}(c_{C0}+x)(c_{D0}+x)\right]$	$c_{A0}c_{B0}-c_{C0}c_{D0}/K$	$c_{A0}+c_{B0}+(c_{C0}+c_{D0})/K$	$1-1/K$

当已知反应的速率系数后,可进一步计算各组分的浓度及反应速率随时间变化的关系。当反应时间 t 已知时,由式(4.80)可解得

$$x = \frac{\exp(\delta k_1 t) - 1}{\dfrac{2a_3}{a_2 - \delta} - \dfrac{2a_3}{a_2 + \delta}\exp(\delta k_1 t)} \tag{4.84}$$

由上式可计算任意反应时间 t 时物质 A 的浓度改变值 x,各反应组分的浓度可按以下公式计算:

$$\begin{cases} c_A = c_{A0} - x \\ c_B = c_{B0} - \dfrac{b}{a}x \\ c_C = c_{C0} + \dfrac{c}{a}x \\ c_D = c_{D0} + \dfrac{d}{a}x \end{cases} \tag{4.85}$$

由式(4.80)可得

$$t = \frac{1}{\delta k_1}\ln\frac{\left(\frac{2a_3}{a_2-\delta}\right)x+1}{\left(\frac{2a_3}{a_2+\delta}\right)x+1} \tag{4.86}$$

当物质 A 的残余浓度 c_A已知时,$x = c_{A0} - c_A$,利用式(4.86)可计算所需的反应时间 t。

由表 4-3 中可见,在对峙反应的速率方程中都包含反应速率系数与平衡常数。因而,在数据处理前必须知道平衡常数 K,通过数据处理求出一个反应速率系数(例如 k_1),再利用平衡常数求出另一个反应速率系数(例如 $k_2 = k_1/K$)。平衡常数 K 可由平衡浓度计算,例如对于对峙反应式(4.54)中的平衡常数可按下列通式计算:

$$K = \frac{\left(c_{C0}+\frac{c}{a}x_e\right)^c\left(c_{D0}+\frac{d}{a}x_e\right)^d}{(c_{A0}-x_e)^a\left(c_{B0}-\frac{b}{a}x_e\right)^b} \tag{4.87}$$

计算时根据对峙反应的计量方程式,代入相应的计量系数,即可由平衡浓度求得平衡常数。

如同简单反应一样,对峙反应的动力学数据也可用测定系统物理量的变化代替浓度的变化。4.1.1 曾指出,组分 A 的浓度同反应系统的物理量之间存在线性关系,可由式(4.7)表示。由式(4.7)可得

$$c_{A0} - c_A = (c_{A0} - c_{Ae})\frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_\infty} \tag{4.88}$$

对于能进行到底的简单反应,$c_{Ae} = 0$。但对于对峙反应,无限长的反应时间只能使反应达到平衡。因而,c_{Ae}应是对峙反应的平衡浓度,L_∞是平衡时反应系统的物理量。使用式(4.88),可由物理量来计算反应时间 t 时物质 A 的浓度。若使用物质 A 的浓度改变量,式(4.88)可表示为

$$x = x_e\frac{L_0 - L_t}{L_0 - L_\infty} \tag{4.89}$$

上面讨论了一些典型的对峙反应,由动力学实验数据确定速率方程的数据处理方法及具体步骤,并介绍了组分浓度与反应时间的计算公式,为了实现上述计算,编制了用于对峙反应计算的三个过程:Cko0,Cko,Ck2。这三个过程从其功能来看,与简单反应动力学计算的三个过程(Ck0,Ckim,Ck1)极为相似,但它们所计算的反应是不同的。

过程 Cko0 用来把对峙反应系统的物理量数据转换成浓度,框图见图 4-9。

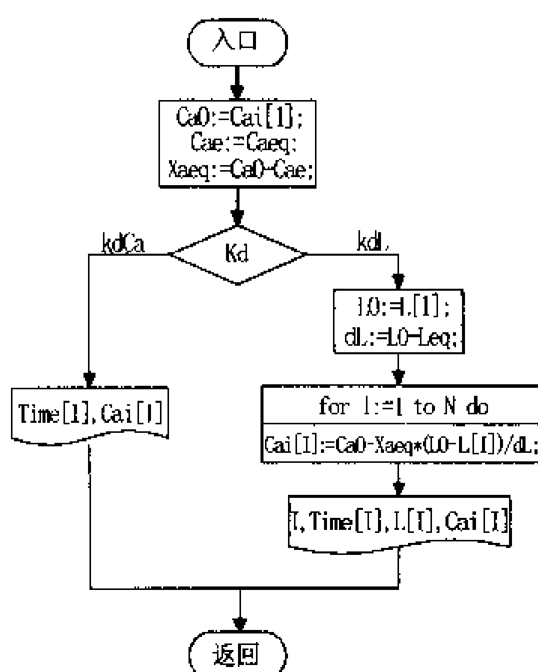


图4-9　过程Cko0的框图

过程Cko0通过控制变量Kd的取值表示实验数据的类型，当Kd=kdCa时，表示已知浓度数据；当Kd=kdL时，表示已知系统的物理量。过程首先将反应物A的浓度数据系列的第一点数据Cai[1]赋值给单元变量Ca0，将反应平衡时组分A的浓度Caeq赋值给单元变量Cae。当Kd=kdL时，系统的物理量按式(4.88)换算成组分A的浓度数据系列。最后，过程显示反应时间Time[N]及所对应的组分A的浓度Cai[N]数据系列。需要强调的是，当Kd=kdL时，还需要平衡时反应系统的物理量Leq。

过程Cko0的功能参数表如下：

过 程 名　Cko0

功　　能　将对峙反应系统的物理量数据转换成浓度。

入口参数　N:Byte，实验数据组数。

Kd:KDType，实验数据类型，

取kdCa时，表示物质A的浓度；

取kdL时，表示反应系统的物理量L。

Time:ArrayN，反应时间t。

Cai:ArrayN，物质A的浓度c_A。其中Cai[1]为$t=0$时的数据，即物质A的初浓度；

当Kd=kdCa时，需要N点数据；

当Kd=kdL时，只需要第一点的数据Cai[1]。

L:ArrayN，反应系统的物理量L(Kd=kdL时)。

Caeq:Real，物质A的平衡浓度。

Leq:Real，反应平衡时系统的物理量L_∞(Kd=kdL时)。

出口参数　Cai:ArrayN，物质A的浓度c_A。

单元变量　Ca0，Cae，Xaeq:Real。

过程Cko用来确定对峙反应速率方程及其参数，框图见图4-10。过程首先输入对峙速率方程的类型Model，可根据表4-3进行选择。选定类型后，过程会提示需要输入的有关组分的初始浓度Cb0、Cc0、Cd0。然后按式(4.87)计算平衡常

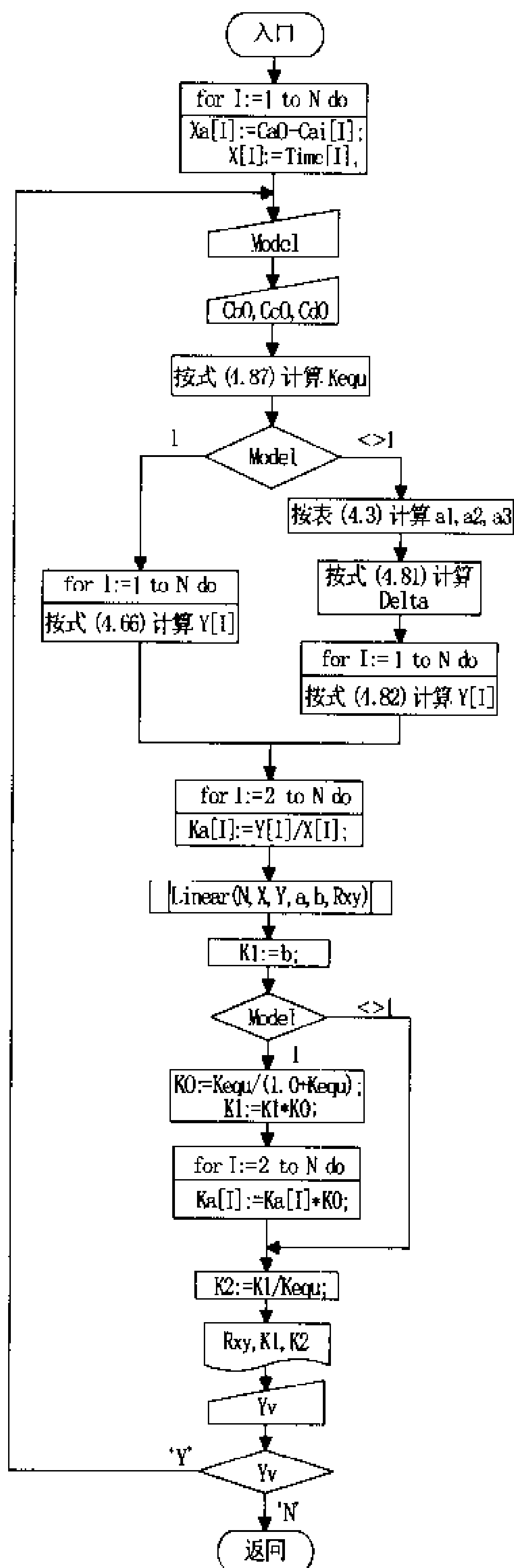


图4-10 过程Cko的框图

数,根据选定的速率方程类型对实验数据按式(4.66)或式(4.82)进行变量变换。通过调用一元线性回归过程 Linear 求得该速率方程类型的速率系数 k_1、k_2,打印线性相关系数、速率方程及速率系数。根据计算结果来判别该类型的速率方程是否合适。该过程是一种尝试法,如果不合适,可利用上述步骤对该反应可能选用的速率方程类型依次尝试,由计算结果检验各速率方程对实验数据的符合程度,选择符合程度最好的作为该反应的速率方程。

过程 Cko 的功能参数表如下:

过 程 名　Cko

功　　能　确定对峙反应的速率方程。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

Time:ArrayN,反应时间 t。

Cai:ArrayN,物质 A 的浓度 c_A。

Model:Byte,速率方程的类型(在过程内输入)。

出口参数　Model:Byte,速率方程的类型。

K1,K2:Real,正、逆反应的速率系数。

全程常量　Ov:array[0..9] of String20;

v1v,v2v:array[1..9] of string[7]。

单元变量　Ca0,Cb0,Cc0,Cd0:Real (在过程内输入,出)。

Ca,Cb,Cc,Cd,Cae,Kapr,Delta,Delta1,Delta2,Xaeq:Real。

调用过程　Linear,Mao。

表中全程常量 Ov 及 v1v、v2v,分别表示 9 种类型对峙反应方程式及速率方程式的字符串,供显示及打印时使用,详见附录 1。在过程 Cko 中还需调用过程 Mao,该过程按式(4.82)逐点计算变量 Y 的值。

过程 Ck2 用来计算对峙反应的反应时间与反应结果,框图见图 4－11。过程 Ck2 通过对控制变量 Ic 的输入来选择计算内容,若取 Ic＝1,过程由反应时间计算反应速率及各组分浓度;若取 Ic＝2,则由反应物 A 的残余浓度 c_A 求算反应时间及反应速率。

过程 Ck2 的功能参数表如下:

过 程 名　Ck2

功　　能　对峙反应的动力学计算。

入口参数　Ic:Byte,计算类型。

Ic＝1 时,由时间计算反应物浓度及反应速率;

Ic＝2 时,由反应物 A 的浓度计算反应时间及反应速率。

Model:Byte,速率方程类型。

K1,K2:Real,正、逆反应的速率系数。

Time:Real,反应时间(Ic=1时)。

Ci:ArrayM,反应组分的浓度(Ic=2时,需已知Ci[1]即C_A)。

出口参数 Time:Real,反应时间(Ic=2时)。

Ci:ArrayM,反应组分的浓度(Ic=1时,数组下标为1~4,对应的元素分别为C_A、C_B、C_C、C_D)。

Va:Real,物质A的消耗速率。

单元变量 Ca, Cb, Cc, Cd, Ca0, Cb0, Cc0, Cd0, Cae, Kapr, Delta, Delta1, Delta2, Xaeq:Real。

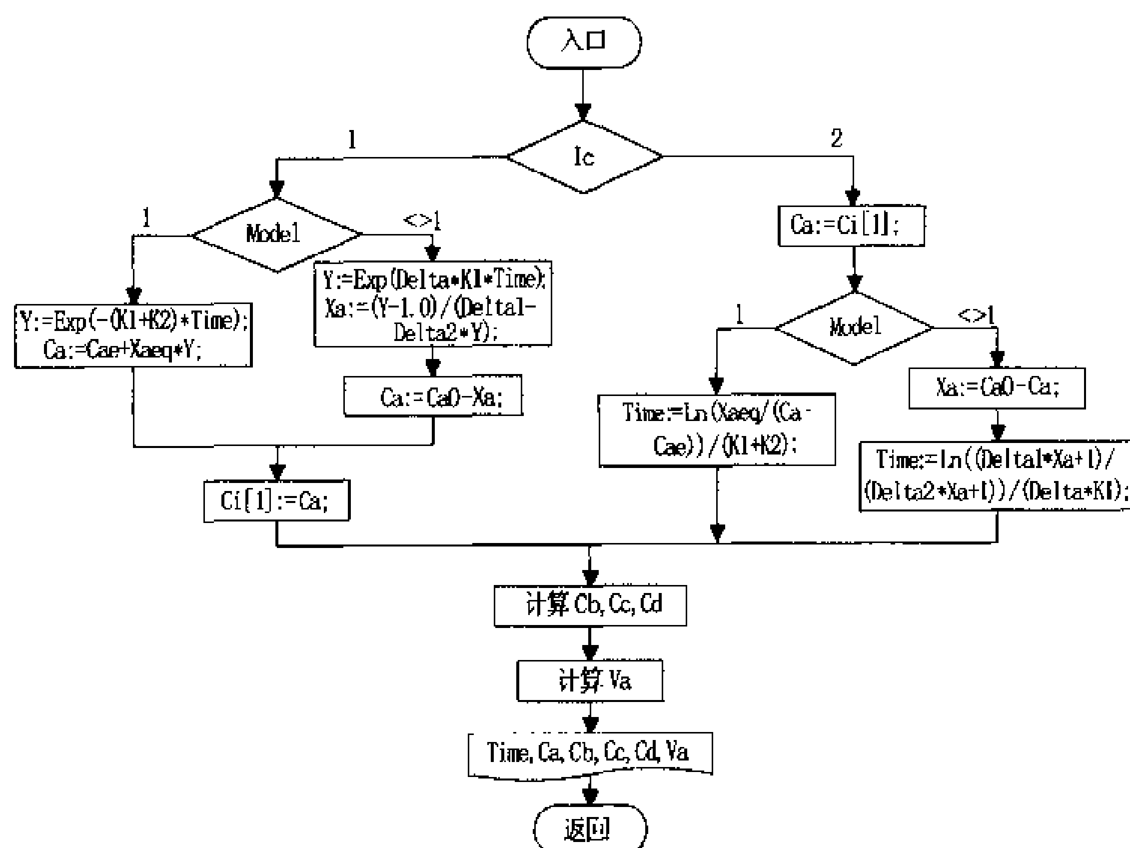


图4-11 过程Ck2的框图

根据上述三个过程的功能,只需按顺序依次调用过程Cko0,Cko,Ck2便可对动力学实验数据进行处理,确定对峙反应的速率方程,然后进行对峙反应动力学的有关计算。对峙反应动力学计算的主程序框图见图4-12。由图可见,它在数据的输入部分与简单反应的动力学计算的主程序框图基本相同,不同的是当Kd=kdCa时,要输入反应平衡时组分A的浓度Caeq,当Kd=kdL时,不但要输入反应平衡时组分A的浓度Caeq,还要输入系统的物理量Leq。数据输入结束后调用过程Cko0、Cko确定对峙反应的速率方程,打印速率方程及其参数后,然后继续进行对峙反应动力学的有关计算。

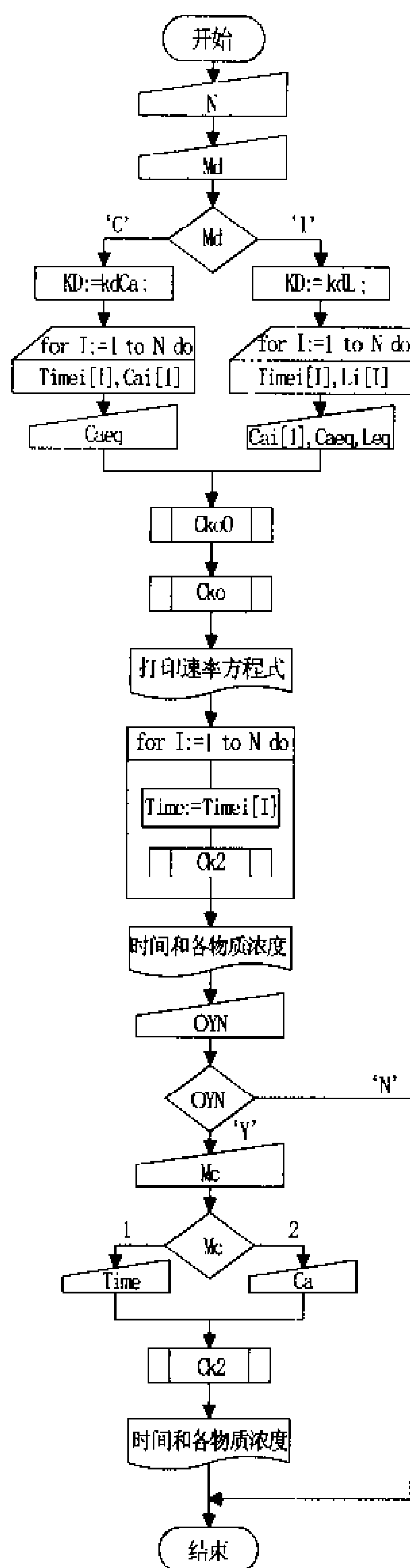


图 4－12　对峙反应动力学计算的主程序框图

4.2.2 放热对峙反应的最适宜温度

通常,反应速率总是随温度的升高而增大。然而,对峙反应却不一定如此。本节讨论对峙反应的温度效应,特别是放热对峙反应所表现的特殊规律。4.2.1 中,对由计量方程式(4.54)表示的对峙反应,给出了速率方程(4.55)。将式(4.55)简记为

$$\upsilon_A = k_1 f_1(c_A) - k_2 f_2(c_A) \tag{4.90}$$

式中,函数 $f_1(c_A)$,$f_2(c_A)$分别代表正逆方向反应速率的浓度效应。为了以后讨论的方便,浓度效应中变量 c_A用转化率 α_A代替,则式(4.90)可表示成

$$\upsilon_A = k_1 f_1(\alpha_A) - k_2 f_2(\alpha_A) = k_1 f_1(\alpha_A) - \frac{k_1 f_2(\alpha_A)}{K} \tag{4.91}$$

已知 k_1 和 K 都是温度的函数,其中反应速率系数 k_1 总是随温度升高而增大,而平衡常数则要看对峙反应是向放热的方向进行还是向吸热的方向进行。对正向是吸热的对峙反应,平衡常数 K 随温度升高而增大,由式(4.91)可知,当转化率一定时,反应速率总是随温度的升高而增大。然而,对正向是放热的对峙反应,温度对 k_1 和 K 的影响恰好相反,温度升高使平衡常数 K 减小。由式(4.91)可知,这时反应速率随温度的变化受到双重影响,温度升高通过 k_1 和 K 分别对反应速率发生影响,前者使反应速率增大,后者却使反应速率减小。一般来说,温度较低时,K 值较大,系统离平衡甚远,逆反应速率远较正反应速率小,对峙反应的总速率取决于正反应的速率,总反应速率随温度的升高而增大。然而随着温度的升高,K 值不断地减小,逆反应速率愈来愈大,从而使对峙反应的总速率下降。因此,在转化率一定时,反应速率随温度的变化存在极大值。对应于极大点的温度叫做放热对峙反应的最适宜温度,在此温度下反应速率最大。必须指出,放热对峙反应的最适宜温度取决于系统的组成。当初始浓度给定时,对不同转化率,有不同的最适宜温度。

考虑反应速率的温度效应后,可将式(4.91)写成

$$\upsilon_A = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) f_1(\alpha_A) - A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) f_2(\alpha_A) \tag{4.92}$$

式中 E_{a1}、E_{a2}分别是正逆反应的活化能,A_1、A_2 则是相应的指前因子。最适宜温度 T_m可由式(4.92)求极值得到,在 α_A一定的条件下,令式(4.92)对温度的导数为零

$$\left(\frac{\partial \upsilon_A}{\partial T}\right)_{\alpha_A} = \frac{A_1 E_{a1}}{RT^2}\exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) f_1(\alpha_A) - \frac{A_2 E_{a2}}{RT^2}\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) f_2(\alpha_A) = 0 \tag{4.93}$$

由上式可解得最适宜温度

$$T_m = \frac{E_{a2} - E_{a1}}{R\ln\dfrac{A_2E_{a2}f_2(\alpha_A)}{A_1E_{a1}f_1(\alpha_A)}} \tag{4.94}$$

另一方面,对应于转化率 α_A的平衡温度为 T_e。反应达到平衡时 $v_A = 0$,由式(4.92)的右边为零,可解得平衡温度

$$T_e = \frac{E_{a2} - E_{a1}}{R\ln\dfrac{A_2f_2(\alpha_A)}{A_1f_1(\alpha_A)}} \tag{4.95}$$

由此可见,最适宜温度及平衡温度均是转化率的函数,两者之间是有联系的。结合式(4.94)及(4.95)可导得

$$T_m = \frac{T_e}{1 + \dfrac{RT_e}{E_{a2} - E_{a1}}\ln\dfrac{E_{a2}}{E_{a1}}} \tag{4.96}$$

已知正逆方向反应的活化能及某一转化率时的平衡温度,利用式(4.96)可计算得到该转化率下的最适宜温度。

平衡温度除根据速率方程利用式(4.95)来计算外,还可以根据热力学方法通过平衡常数 K 与温度的关系来计算。设平衡常数与温度之间的经验关系式为

$$\ln\{K\} = \frac{A}{T} - B \tag{4.97}$$

式中 A,B 是由实验数据确定的参数。利用式(4.97),可由平衡常数计算平衡温度

$$T_e = \frac{A}{\ln\{K\} + B} \tag{4.98}$$

而平衡常数很容易从平衡转化率计算得到。

以气相反应为例,导出平衡常数与平衡转化率之间的关系。对式(4.54)表示的气相对峙反应,用分压表示的平衡常数为

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = p^{\Delta n}\frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \tag{4.99}$$

其中

$$\Delta n = c + d - a - b \tag{4.100}$$

式(4.99)中,y_i 为反应组分的组成

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{4.101}$$

式中,n_i 为各反应物质的量;n_T 为系统的物质的总量,即

$$n_T = n_A + n_B + n_C + n_D + n_{\text{Inert}} \tag{4.102}$$

其中 n_{Inert}为系统中不参与反应的惰性气体的量。

根据转化率的定义

$$\alpha_A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \tag{4.103}$$

各反应物质的量相应为

$$\begin{cases} n_A = (1 - \alpha_A) n_{A0} \\ n_B = n_{B0} - \dfrac{b}{a} \alpha_A n_{A0} \\ n_C = n_{C0} + \dfrac{c}{a} \alpha_A n_{A0} \\ n_D = n_{D0} + \dfrac{d}{a} \alpha_A n_{A0} \end{cases} \tag{4.104}$$

在反应压力及物质的量已知的条件下，利用上述公式就能计算平衡转化率为 α_A时反应的平衡常数 K_p。

由以上原理及计算公式编制了由给定转化率 α_A，计算放热对峙反应最适宜温度的过程 Ckot，框图见图 4-13。

过程 Ckot 的功能参数表如下：

过 程 名　Ckot

功　　能　计算放热对峙反应最适宜温度。

入口参数　Alpha：Real，物质 A 的转化率。

P：Real，反应压力，Pa。

Ea1，Ea2：Real，正、逆反应的活化能，$J \cdot mol^{-1}$。

a，b：Real，式(4.97)中，平衡常数与温度关系式的系数。

N0：ArrayM，反应开始时系统中各物质的量，mol，数组下标为 1～4，其元素依此对应为 n_{A0}，n_{B0}，n_{C0}，n_{D0}。

Ninert：Real，惰性气体的量，mol。

出口参数　Te：Real，平衡温度，K。

Tm：Real，反应最适宜温度，K。

全程变量　Nua，Nub，Nuc，Nud：Real(入)。

全程常量　Rgas。

调用函数　Cf。

对峙反应最适宜温度计算的主程序框图见图 4-14。由图可见输入的数据有：反应的计量系数 Nua，Nub，Nuc，Nud；反应开始时各物质的初始量 N0[4]；惰性气体的量 Ninert；反应压力 P；正逆方向反应的活化能 Ea1，Ea2；平衡常数与温度关联式的系数 a，b 及物质 A 的转化率 Alpha。然后调用过程 Ckot，就可算得放热对峙反应的平衡温度与最适宜温度，打印结果后程序结束。

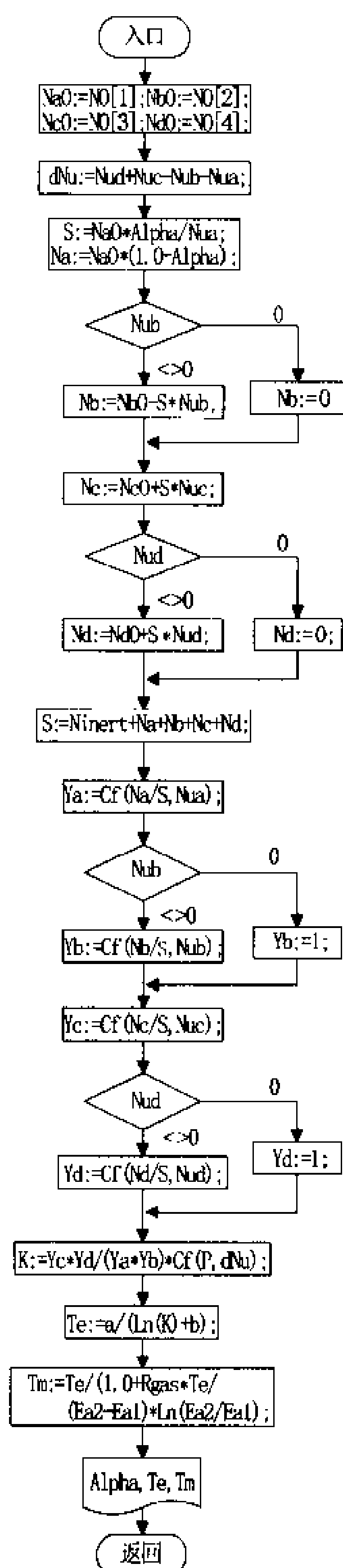


图4-13 过程Ckot的框图

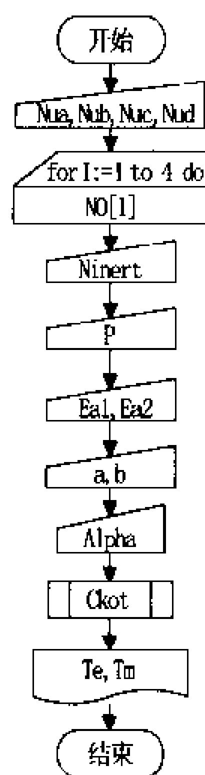


图4-14 放热对峙反应最适宜温度计算的主程序框图

4.2.3 平行反应

平行反应中,各反应的级数可能相同,也可能不同。本节讨论同级平行反应,在平行的诸反应中,其反应物部分相同,且反应级数亦相同。同级平行反应的一般形式可表示为:



$$aA + bB \longrightarrow p_i P_i + \cdots \qquad i = 1,2,\cdots,M \tag{4.105}$$

式中,M 为平行反应的个数;P_i 表示第 i 个反应的产物,其计量系数为 p_i,相应的生成速率系数为 k_i。设产物的速率方程为

$$v_i = \frac{dc_i}{dt} = k_i c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \qquad i = 1,2,\cdots,M \tag{4.106}$$

式中 v_i 为产物 P_i 的生成速率,c_i 为产物 P_i 的浓度。反应物 A 的消耗速率与产物的生成速率之间的关系为

$$\frac{v_A}{a} = \sum_{i=1}^{M} \frac{v_i}{p_i} \tag{4.107}$$

将式(4.106)代入上式,可得到

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = a\sum_{i=1}^{M} \frac{k_i}{p_i} c_A^{\alpha} c_B^{\beta} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \tag{4.108}$$

其中

$$k_A = a\sum_{i=1}^{M} \frac{k_i}{p_i} \tag{4.109}$$

式(4.108)是反应物 A 的消耗速率方程,即相同级数的简单反应速率方程。在同级平行反应中,反应物的动力学行为与简单反应相似。因而,数学处理方法也与简单反应一样,可由 c_A-t 数据系列求得速率系数 k_A。

反应物 A 的速率系数确定后,可进一步确定各产物的速率系数。由式(4.106)与式(4.108)相除得:

$$\frac{v_i}{v_A} = -\frac{dc_i}{dc_A} = \frac{k_i}{k_A} \tag{4.110}$$

因此,产物 P_i 的生成速率和反应物 A 的消耗速率之比,等于两者的速率系数之比。这是同级平行反应的重要特征,利用这个性质就能确定各反应物的速率系数值。将式(4.110)改写成:

$$dc_i = -\frac{k_i}{k_A} dc_A$$

两边积分后,可得

$$c_i - c_{i0} = -\frac{k_i}{k_A}(c_A - c_{A0}) \tag{4.111}$$

或写成

$$c_i = c_{i0} + \frac{k_i}{k_A}c_{A0} - \frac{k_i}{k_A}c_A \tag{4.112}$$

令

$$\begin{cases} Y = c_i \\ X = c_A \end{cases} \tag{4.113}$$

式(4.112)可简记成线性方程式:

$$Y = A + BX \tag{4.114}$$

直线的截距和斜率 A、B 分别是:

$$\begin{cases} A = c_{i0} + \dfrac{k_i}{k_A}c_{A0} \\ B = -\dfrac{k_i}{k_A} \end{cases} \tag{4.115}$$

根据式(4.112),可对 c_i-c_A数据系列,利用一元线性回归方法拟合得到直线的斜率 B,便可求得各产物的速率系数

$$k_i = -k_A B \tag{4.116}$$

进行上述数据处理时,只须分别求取 $M-1$ 个产物的速率系数值。最后一个反应物的速率系数,可由式(4.109)解得

$$k_M = \left(\frac{k_A}{a} - \sum_{i=1}^{M-1}\frac{k_i}{p_i}\right)p_M \tag{4.117}$$

综上所述,利用同级平行反应的基本动力学特征,可方便地由动力学实验数据确定平行的诸反应及总包反应的速率方程。

已知速率方程可计算平行反应中各组分浓度随时间变化的关系。前已提及,反应物的反应动力学行为如同简单反应一样。因而,利用简单反应动力学计算方法,便可计算任意反应时间的反应物浓度及反应物的消耗速率,或由反应物的残余浓度计算反应时间。这些计算已在 4.1.3 中作了详细讨论,这里不再赘述。

对于简单反应或对峙反应,只对应于一个计量方程式。因而,动力学计算只需确定一个反应组分的浓度,然后通过化学计量关系就能确定所有反应组分的浓度。由于平行反应同时发生几个独立的反应,得到几个不同的产物,因此仅确定一个反应物的浓度不能描述整个反应系统,必须分别确定各个产物的浓度。对于平行反应,通常用反应物的转化率 α_A,产物的收率 ϕ_i 及选择率S_i 来描述和评价反应的结果。转化率、收率及选择率的定义如下:

$$\alpha_A \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \tag{4.118}$$

$$\phi_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a(c_i - c_{i0})}{p_i c_{A0}} \tag{4.119}$$

$$S_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a(c_i - c_{i0})}{p_i(c_{A0} - c_A)} \tag{4.120}$$

由上述定义式可知,转化率表明反应物 A 的转化程度,收率表示产物 P_i 的相对生成量,选择率则表示反应物 A 转化为产物 P_i 的程度。合并式(4.118)、(4.119)及(4.120)可得到三者之间有下列关系:

$$\phi_i = \alpha_A S_i \tag{4.121}$$

将式(4.111)代入式(4.120),则选择率可表示为

$$S_i = \frac{ak_i}{p_i k_A} \tag{4.122}$$

已知反应速率方程,利用上式可计算各产物的选择率。式(4.122)还表明,对于同级平行反应产物的选择率不随反应时间而变化。由选择率 S_i 及转化率 α_A,利用式(4.121)可计算产物的收率 ϕ_i。然后由式(4.119)解得产物 P_i 的浓度为

$$c_i = c_{i0} + \frac{p_i}{a} c_{A0} \phi_i \tag{4.123}$$

产物 P_i 的生成速率,由式(4.110)可解得

$$v_i = \frac{k_i}{k_A} v_A \tag{4.124}$$

前面针对同级平行反应的基本动力学特征,讨论了数据处理方法,并给出了有关计算公式。下面将同级平行反应的动力学计算归纳为以下 5 个步骤:

(1)输入同级平行反应的计量方程式及动力学实验数据。

(2)对 c_A-t 数据系列,采用积分法确定总包反应的速率方程,得到速率系数 k_A和反应级数 α,β。

(3)按各个产物,分别对 c_i-c_A数据系列采用一元线性回归方法确定平行的诸反应的速率方程,由式(4.116)求得速率系数 k_i。

(4)由总包反应的速率方程,求算反应物的浓度、反应速率 v_A与反应时间 t 之间的相互关系。

(5)由平行诸反应的速率方程,求算每个产物的产率 ϕ_i,选择率 S_i,浓度 c_i 以及反应速率v_i。

上述步骤中,第 2 步可通过调用过程 Ckim 来完成,第 4 步可通过调用过程 Ck1 来完成。对于其余 3 个步骤,按程序模块化的处理方法编制成相应的过程,供计算时调用。根据第 1、3 及第 5 步的计算要求,分别编制了过程 Ckp0、Ckp 及 Ck3,框图分别见图 4-15、4-16 及 4-17。过程 Ckp0 的功能是将反应物 A 的浓

度数据系列的第一点数据赋值给单元变量 Ca0，将产物 P_i 的浓度数据系列的第一点数据赋值给单元变量 Cp0[M]，即给定反应物和产物的初始浓度。过程 Ckp 的功能是确定同级平行反应的速率方程。当总包反应的速率系数已知时，过程对 c_i-c_A 数据系列，利用一元线性回归方法，确定平行诸反应的速率系数。过程 Ck3 的功能是同级平行反应的动力学计算，过程中根据物质 A 的浓度计算每个产物的产率、选择率、浓度以及反应速率。

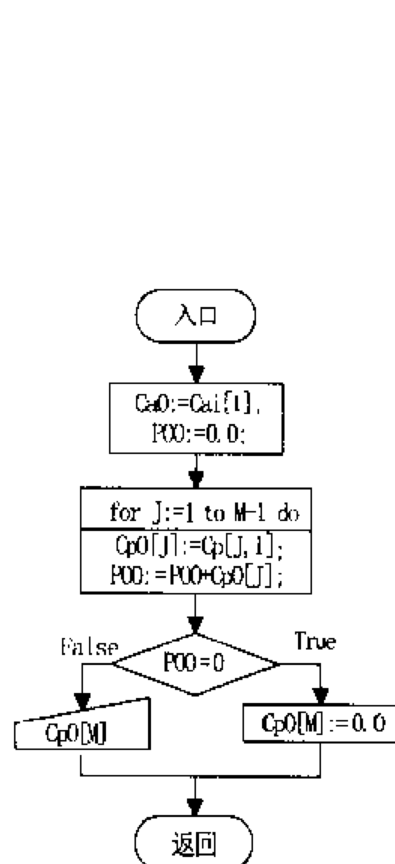


图4-15　过程 Ckp0 的框图

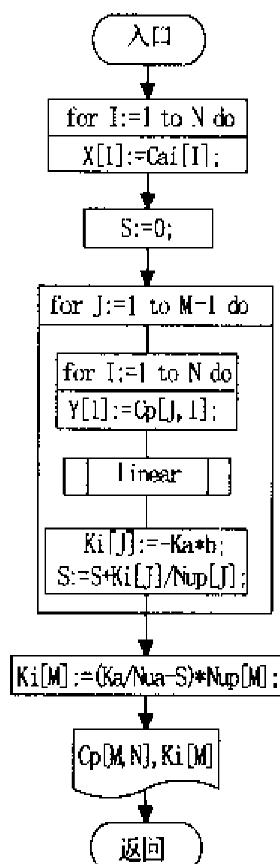


图4-16　过程 Ckp 的框图

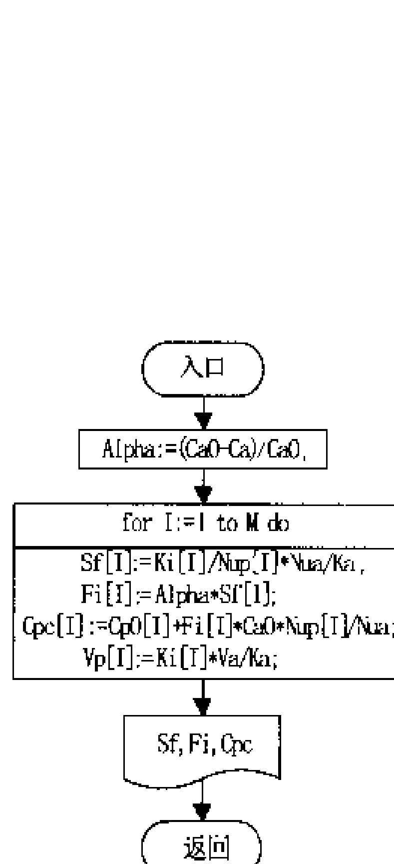


图4-17　过程 Ck3 的框图

过程 Ckp0 的功能参数表如下：

过 程 名　Ckp0

功　　能　给定同级平行反应的初始浓度。

入口参数　M:Byte，平行反应个数。

　　　　　Cai:ArrayN，物质 A 的浓度 c_A。

　　　　　Cp:ArrayMN，各产物 P 的浓度。

单元变量　Ca0:Real(出)。

　　　　　Cp0:ArrayM(出)。

过程 Ckp 的功能参数表如下：

过 程 名　Ckp

功　　能　确定同级平行反应的速率方程。

入口参数　M:Byte,平行反应个数。

　　　　　N:Byte,实验数据组数。

　　　　　Ka:Real,总包反应的速率系数。

　　　　　Cai:ArrayN,物质 A 的浓度。

　　　　　Cp:ArrayMN,各产物 P 的浓度。

出口参数　Ki:ArrayM,平行诸反应的速率系数。

全程变量　Nua:Real(入)。

　　　　　Nup:ArrayM(入)。

调用过程　Linear。

过程 Ck3 的功能参数表如下：

过 程 名　Ck3

功　　能　同级平行反应的动力学计算。

入口参数　M:Byte,平行反应个数。

　　　　　Ca:Real,物质 A 的浓度。

　　　　　Ka:Real,总包反应的速率系数。

　　　　　Va:Real,物质 A 的消耗速率。

　　　　　Ki:ArrayM,平行诸反应的速率系数。

出口参数　Alpha:Real,物质 A 的转化率。

　　　　　Sf:ArrayM,选择率。

　　　　　Fi:ArrayM,产物的收率。

　　　　　Cpc:ArrayM,产物 P 的浓度。

　　　　　Vp:ArrayM,产物 P 的生成速率。

全程变量　Nua:Real(入)。

　　　　　Nup:ArrayM(入)。

单元变量　Ca0:Real(入)。

　　　　　Cp0:ArrayM(入)。

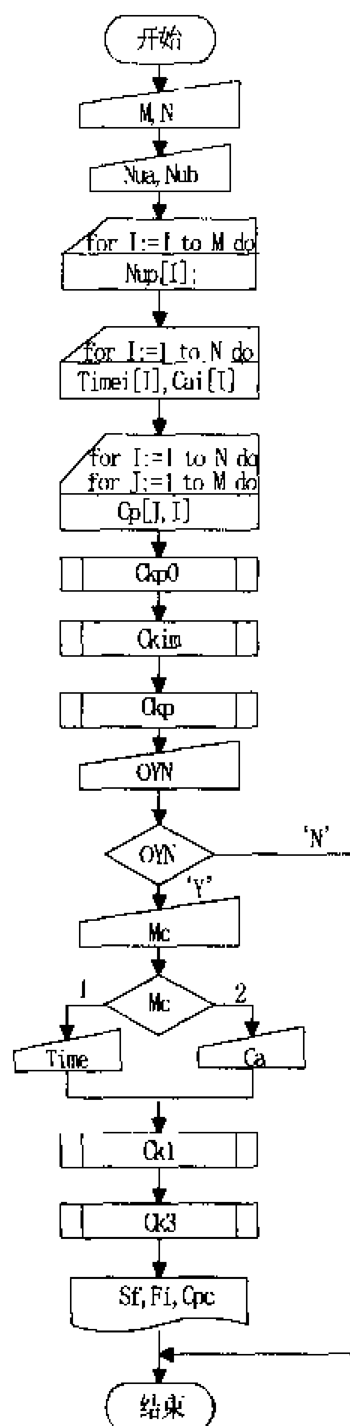


图 4-18　同级平行反应动力学计算的主程序框图

根据前面所列的 5 个计算步骤，平行反应动力学计算的主程序框图见图 4-18。由图可见，需要输入的数据有：平行反应的个数 M 和实验数据的组数 N；计量方程式中反应物的计量系数 Nua、Nub；各产物的计量系数 Nup[M]；动力学实验

数据,包括反应时间 Timei[N],反应物浓度 Cai[N],各反应产物的浓度 Cp[N,M]。数据输入结束后依次调用过程 Ckp0,Ckim,Ckp,即可得到各平行反应的速率系数 Ki[M]。然后输入控制参数 OYN 的值确定是否继续进行动力学计算,当 OYN='N'时,程序直接转至结束。当 OYN ='Y'时,表示要继续计算,这时需要输入 Mc 的值选择计算类型,Mc =1 表示由时间计算反应物浓度及反应速率;Mc =2 表示由反应物浓度计算反应时间及反应速率,随后调用过程 Ck1,Ck3 对同级平行反应进行有关计算。打印结果后程序结束。

4.2.4 连串反应

对连串反应,如果知道每一步反应的速率方程,就可计算任意反应时间 t 时各组分的浓度。根据计算结果,便能作出各反应组分的浓度对反应时间依赖的反应动力学曲线。本节讨论一级连串和二级连串反应。

1. 一级连串反应

考虑如下一级连串反应:



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{4.125}$$

物质 A 的消耗速率及物质 B、C 的生成速率分别为

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \tag{4.126a}$$

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \tag{4.126b}$$

$$v_C = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \tag{4.126c}$$

如果反应开始时只有反应物 A,浓度为 c_{A0},且 $c_{B0}=c_{C0}=0$,根据计量方程式(4.125)通过物料衡算可得

$$c_A + c_B + c_C = c_{A0} \tag{4.127}$$

三个组分的浓度只有两个是独立的,可通过求解速率方程得到。

将式(4.126a)积分得

$$c_A = c_{A0}\exp(-k_1 t) \tag{4.128}$$

将 c_A代入式(4.126b)得

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A0}\exp(-k_1 t) - k_2 c_B \tag{4.129}$$

若 $k_1 \neq k_2$,对上式积分后可得

$$c_B = \frac{c_{A0}k_1}{k_2 - k_1}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right] \tag{4.130a}$$

若 $k_1=k_2$，则可得到

$$c_B = c_{A0}k_1 t\exp(-k_1 t) \tag{4.130b}$$

利用式(4.128)、(4.130a)或(4.130b)就能求得任意反应时间 t 时反应物A及中间物B的浓度。然后，利用物料衡算关系式(4.127)可得到最后生成物C的浓度：

$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B \tag{4.131}$$

对于中间物B及最后生成物C的收率可计算如下：

$$\phi_B = c_B/c_{A0} \tag{4.132a}$$

$$\phi_C = c_C/c_{A0} \tag{4.132b}$$

由式(4.128)解出反应时间 t

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) \tag{4.133}$$

利用上式，可由反应物A的残余浓度计算所需反应时间。显然，若指定转化率 α_A，由 $c_A=c_{A0}(1-\alpha_A)$，再利用式(4.133)同样可求得所需的反应时间。

连串反应最显著的特点是中间物B的浓度在反应过程中出现一个极大值。这是因为反应初期A的浓度较大，B的浓度较小，B的生成速率比消耗速率快。但是随着时间的增长，A不断消耗和B不断增多，B的消耗速率逐渐变得大于生成速率，就使中间物B的浓度出现极大值。利用速率方程可以求得 c_B 达到极大值 c_{Bm} 时相应的反应时间 t_m。将式(4.130a)对 t 微分，并令其等于零，得

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{c_{A0}k_1}{k_2-k_1}\left[k_2\exp(-k_2 t_m) - k_1\exp(-k_1 t_m)\right] = 0 \tag{4.134a}$$

由上式解得

$$t_m = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1} \tag{4.135a}$$

代入式(4.130a)得

$$c_{Bm} = c_{A0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)} \tag{4.136a}$$

若 $k_1=k_2$，利用式(4.130b)，相应有

$$\frac{dc_B}{dt} = c_{A0}k_1(1-k_1 t_m)\exp(-k_1 t_m) = 0 \tag{4.134b}$$

$$t_m = \frac{1}{k_1} \tag{4.135b}$$

$$c_{Bm} = c_{A0}\exp(-1) \tag{4.136b}$$

根据上述计算公式编制了一级连串反应动力学计算过程Ckc1，框图见图4-19。过程Ckc1通过对控制变量Ic的输入来选择计算内容。参数Ic的取值为

0～4的整数,对应的计算内容分别为:Ic＝1 时,由反应时间计算反应组分的浓度;Ic＝2 时,由转化率计算时间及各反应组分的浓度;Ic＝3 时,由反应物 A 的残余浓度计算反应产物的浓度;Ic＝4 时,计算中间物 B 的浓度达到极大值时反应的时间及各物质的浓度。按要求进行上述计算后,过程进一步计算反应产物的收率及各物质的反应速率,最后打印计算结果。

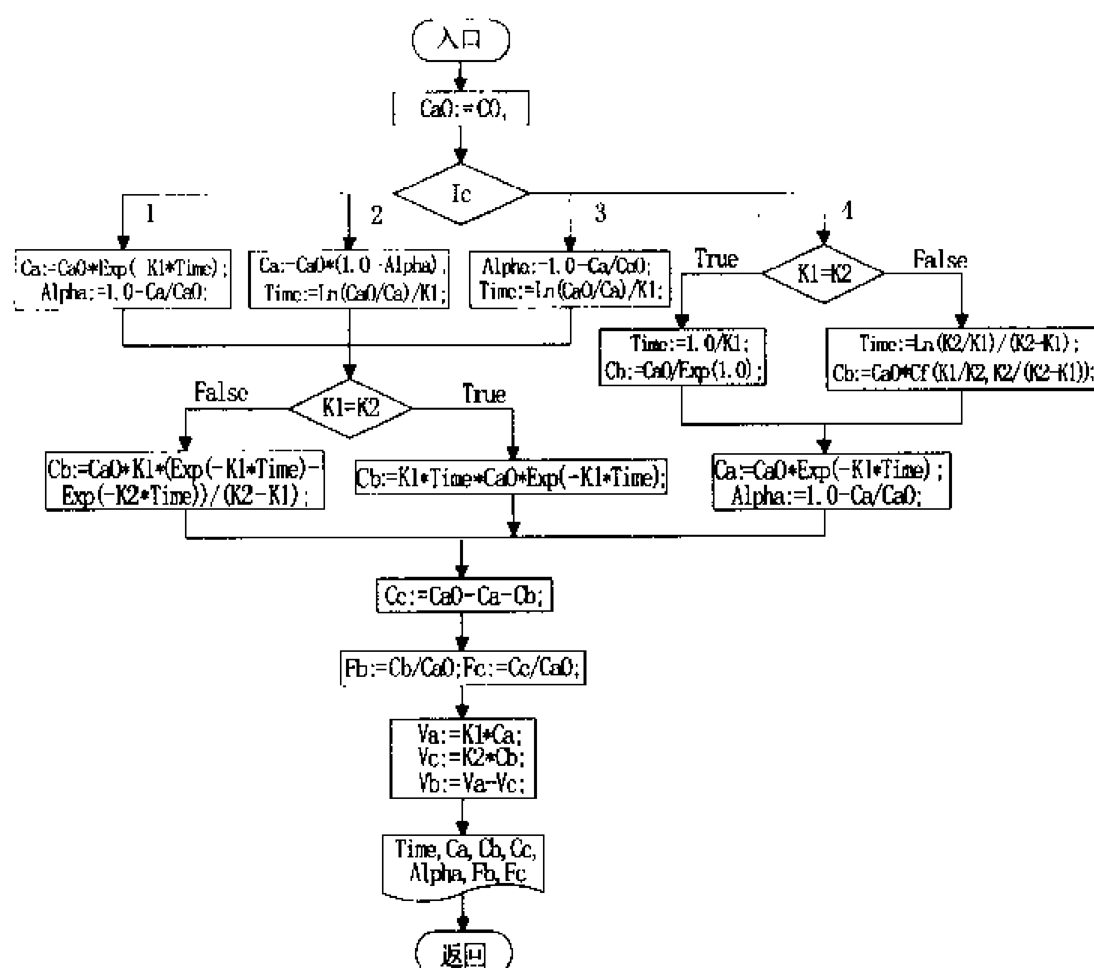


图 4－19　过程 Ckc1 的框图

过程 Ckc1 的功能参数表如下:

过 程 名　Ckc1

功　　能　一级连串反应的动力学计算。

入口参数　Ic:Byte,计算类型,

1:由反应时间计算各组分浓度;

2:由转化率计算反应时间及产物浓度;

3:由物质 A 的浓度计算反应时间及产物浓度;

4:计算中间物 B 浓度的极大值及其反应时间。

K1,K2:Real,反应 1、2 的速率系数。

C0:Real,物质 A 的初浓度。

Time:Real,反应时间(Ic=1 时)。

Alpha:Real,物质 A 的转化率(Ic=2 时)。

Ca:Real,物质 A 的浓度(Ic=3 时)。

出口参数 Time:Real,反应时间(Ic=2、3、4 时)。

Ca,Cb,Cc:Real,物质 A、B、C 的浓度。

Alpha:Real,物质 A 的转化率(Ic=1、3、4 时)。

Fb,Fc:产物 B、C 的收率。

Va,Vb,Vc:Real,物质 A、B、C 的反应速率。

单元变量 Ca0:Real。

调用函数 Cf。

2. 二级连串反应

对非一级连串反应,速率方程的积分形式很难求得。因为在这种情况下反应速率方程组是非线性微分方程组,通常很难得到解析形式的通解,只能求得数值解。

考虑如下形式的二级连串反应:



$$\begin{cases} A + B \xrightarrow{k_1} C \\ B + C \xrightarrow{k_2} D \end{cases} \tag{4.137}$$

反应速率方程是:

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B \tag{4.138a}$$

$$v_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A c_B + k_2 c_B c_C \tag{4.138b}$$

$$v_C = \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_C \tag{4.138c}$$

$$v_D = \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B c_C \tag{4.138d}$$

如果反应开始时只有反应物 A 和 B,浓度分别为 c_{A0}和 c_{B0},且 $c_{C0}=c_{D0}=0$。根据计量方程式(4.137),由物料衡算可导得如下关系式:

$$c_D = c_{A0} - c_A - c_C \tag{4.139a}$$

$$c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A) - c_D \tag{4.139b}$$

四个反应组分中只有两个是独立的，可通过求解速率方程得到。将式(4.138c)与式(4.138a)相除，消去变量 t 得

$$\frac{\mathrm{d}c_C}{\mathrm{d}c_A} = \frac{k_2 c_C}{k_1 c_A} - 1 = K\frac{c_C}{c_A} - 1 \tag{4.140}$$

式中

$$K = \frac{k_2}{k_1} \tag{4.141}$$

若 $K \neq 1$，由式(4.140)积分可得

$$c_C = \frac{c_A}{K-1}\left[1 - \left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right)^{K-1}\right] \tag{4.142a}$$

若 $K = 1$，则可得

$$c_C = -c_A \ln\frac{c_A}{c_{A0}} \tag{4.142b}$$

上两式是二级连串反应中中间物 C 的浓度随反应物 A 的浓度变化的关系式。利用 c_C是 c_A的函数，由式(4.139a)及(4.139b)不难看出，c_D、c_B都可表示为 c_A的函数。

为了求得 c_A，将式(4.138a)积分得：

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{\mathrm{d}c_A}{c_A c_B} = k_1 t \tag{4.143}$$

上式左边不能以解析形式表示，只能采用数值积分法求解。前已提及，由 c_A可以计算得到 c_C、c_D及 c_B。因而，引入 c_A的函数 $f(c_A)$，

$$f(c_A) = \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{\mathrm{d}c_A}{c_A c_B} + k_1 t \tag{4.144}$$

函数 $f(c_A)$的零点就是反应时间 t 时反应物 A 的浓度 c_A值。而函数 $f(c_A)$的值决定于式(4.144)右边的积分值，积分可采用辛普生方法求数值解。

由式(4.143)可解得反应时间 t：

$$t = -\frac{1}{k_1}\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{\mathrm{d}c_A}{c_A c_B} \tag{4.145}$$

因此，利用数值积分法，可由反应物 A 的残余浓度 c_A求得所需反应时间 t。显然，已知转化率 α_A，由 $c_A = c_{A0}(1-\alpha_A)$，进而可求得相应的反应时间。

二级连串反应的中间物 C 及最后生成物 D 的收率可按下式计算：

$$\phi_C = c_C / c_{A0} \tag{4.146a}$$

$$\phi_D = c_D / c_{A0} \tag{4.146b}$$

同一级连串反应一样，二级连串反应的中间物 C 的浓度在反应过程中也有最大

值。为此,可将 c_C对 c_A求导,并令其导数等于零,解得 c_C达到极大值 c_{Cm}时反应物 A 的相应浓度 c_{Am}。当 $K\neq 1$ 时,将式(4.142a)对 c_A微分,并令其等于零,得

$$\frac{dc_C}{dc_A}=\frac{1}{K-1}-\frac{K}{K-1}\left(\frac{c_{Am}}{c_{A0}}\right)^{K-1}=0 \qquad (4.147a)$$

由上式解得

$$c_{Am}=c_{A0}\left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{K-1}} \qquad (4.147b)$$

将 c_{Am}代入式(4.142a)中,可得到 c_{Cm};由式(4.145)积分得到相应的反应时间 t_m。当 $K=1$ 时,利用式(4.142b),相应有

$$\frac{dc_C}{dc_A}=-\ln\frac{c_{Am}}{c_{A0}}-1=0 \qquad (4.148)$$

$$c_{Am}=c_{A0}\exp(-1) \qquad (4.149)$$

然后,由 c_{Am}计算相应的 c_{Cm}及 t_m。

根据上述计算公式及计算方法,编制了二级连串反应动力学计算的过程 Ckc2,框图见图 4-20。过程 Ckc2 通过对控制变量 Ic 的输入来选择计算内容。控制参数 Ic 的作用与过程 Ckc1 中相同。

过程 Ckc2 中需计算式(4.144)的 $f(c_A)$值,可通过调用 Maths 单元中的数值积分过程 Simp 来获得,该过程采用变步长辛普生方法计算定积分。方法和功能参数表参见附录 6。过程参数有积分上下限 a、b;容许误差 Eps;积分值 Si;F 为函数参数,用来计算被积函数值。在数值积分时需要反复计算被积函数值,即式(4.144)中的被积函数值。已把式(4.144)编成函数 Fca,供过程中调用。

过程 Ckc2 的功能参数表如下:

过 程 名 Ckc2

功　　能 二级连串反应动力学计算。

入口参数 Ic:Byte,选择计算类型,

1:由反应时间计算组分浓度;

2:由转化率计算反应时间及产物浓度;

3:由物质 A 的浓度计算反应时间及产物浓度;

4:计算中间物 C 浓度的极大值及其反应时间。

K1,K2:Real,反应 1、2 的速率系数。

C0a,C0b:Real,物质 A、B 的初浓度。

Time:Real,反应时间(Ic=1 时)。

Alpha:Real,物质 A 的转化率(Ic=2 时)。

Ca:Real,物质 A 的浓度(Ic=3 时)。

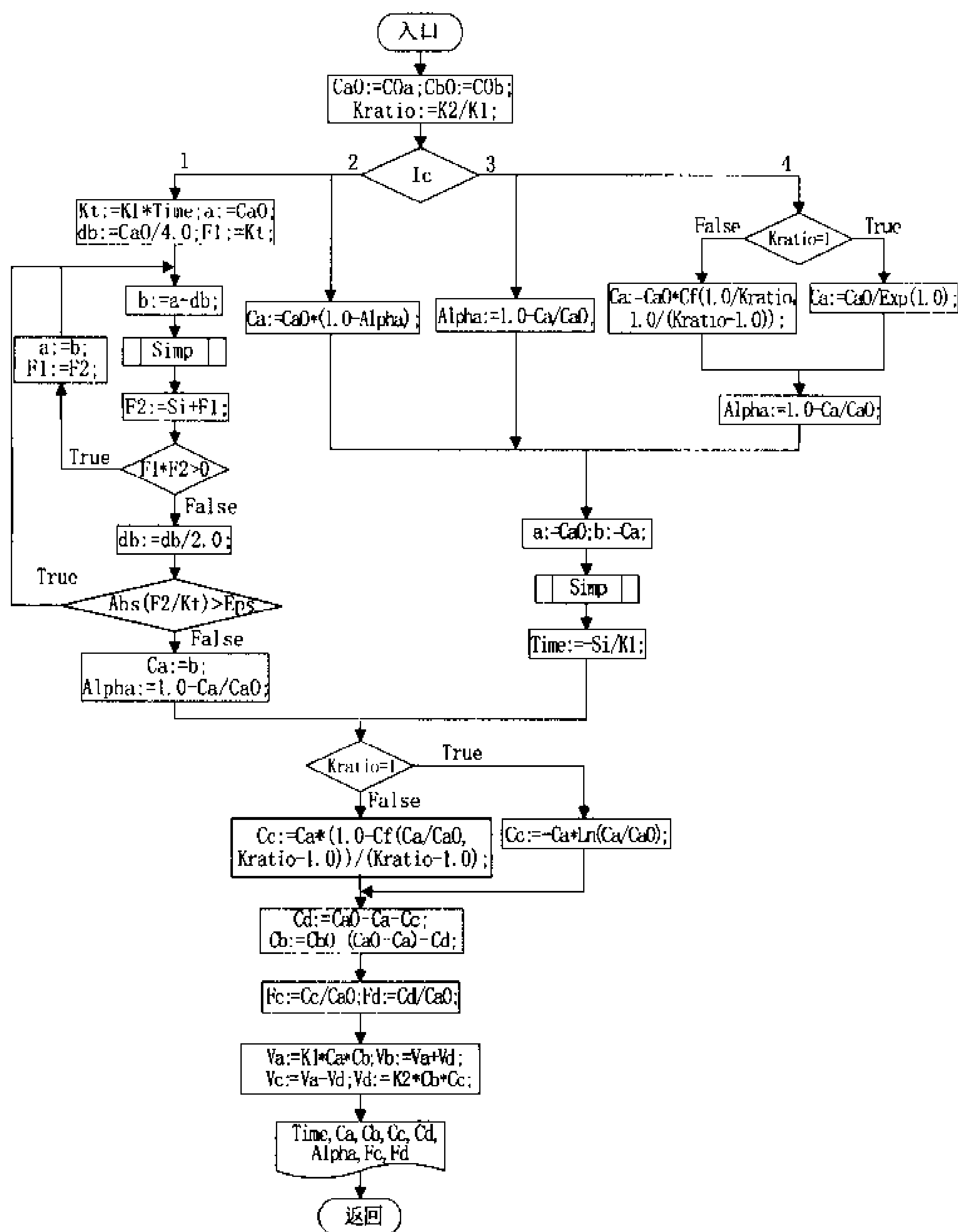


图4-20　过程Ckc2的框图

出口参数　Time:Real,反应时间(Ic=2、3、4时)。

Ca,Cb,Cc,Cd:Real,物质A、B、C、D的浓度。

Alpha:Real,物质A的转化率(Ic=1、3、4时)。

Fc,Fd:产物C、D的收率。

Va,Vb,Vc,Vd:Real,物质 A、B、C、D 的反应速率。

单元变量 Ca0,Kratio:Real。

调用过程 Simp。

调用函数 Cf,Fca。

函数 Fca 的功能参数表如下:

函数名 FCa

函数类型 Real

功　　能 计算被积函数式(4.144)的值。

入口参数 X:Real;

单元变量 Ca0,Cb0,Kratio:Real。

调用函数 Cf。

已知连串反应的速率方程及其参数时,进行动力学计算的主程序框图见图 4-21。由图可见,需要输入的数据有:模型参数 Mo,Mo=1 表示一级连串反应,Mo=2 表示二级连串反应;连串反应的两个速率系数 k_1,k_2;物质 A,B 的初始浓度 c_{A0},c_{B0},(对一级反应 $c_{B0}=0$);输入计算控制参数 Mc,Mc=1 表示由时间计算浓度;Mc=2 表示由物质 A 的转化率 Alpha 计算时间;Mc=3 表示由物质 A 的浓度计算时间;Mc=4 表示计算中间物浓度的极大值及其反应时间。然后,对于一级连串反应调用过程 Ckc1,对二级连串反应则调用过程 Ckc2,即可进行动力学计算。打印结果后,程序结束。

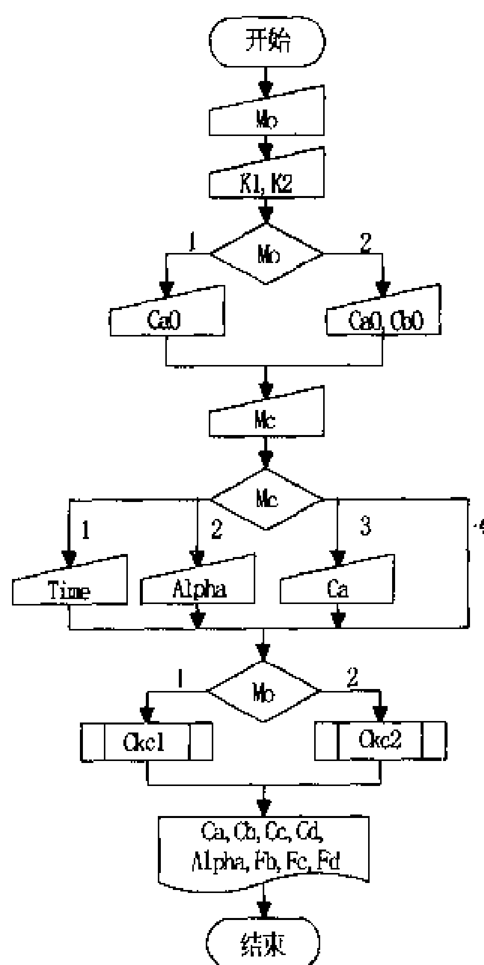


图 4-21 连串反应动力学计算的主程序框图

4.2.5 复杂线性反应动力学

由多个连串反应、平行反应和对峙反应组成的复杂反应称为动力学网络,如果网络中每一步反应都是一级反应,这类反应称为复杂线性反应。在求解时会遇到微分方程组,可采用行列式法、拉氏变换法等比较复杂的数学方法。

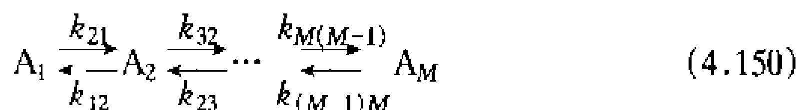
在现代石油炼制和石油化工生产中有许多重要的化学反应可作为或近似作为一级反应集合的复杂反应。例如,烃类的异构化反应、催化裂化反应、加氢脱硫反应等,均可把它们描述为复杂线性反应动力学网络。

研究复杂线性反应动力学规律时,将面临两方面的问题。第一,反应系统中各

个反应的产物大都是其他反应的反应物，因此，反应系统是高度耦合的，反应速率方程组复杂，难以得到解析解；第二，参与反应的组分很多，以致难以处理每个化合物的反应。第一个问题，通过对复杂线性反应的速率系数矩阵进行线性变换处理，求取特征向量与特征值的方法，得到形式上非耦合的反应系统，从而使问题得到解决。第二个问题，采用集总的方法来构作动力学模型，使复杂反应系统得到很大的简化，从而使数学模拟成为可能。美籍学者韦潜光教授在对复杂的单分子反应系统进行了广泛深入研究的基础上，首先开展了集总理论的研究，建立了集总系统的速率系数矩阵法，使复杂反应的动力学研究有了新的突破，开创了反应动力学研究的新局面。本节就上述问题只作初步介绍，更深入的研究及实际应用可参考有关文献。

1. 动力学方程式的矩阵形式

考虑有 M 个反应组分的复杂线性反应：



$$A_1 \underset{k_{12}}{\overset{k_{21}}{\rightleftharpoons}} A_2 \underset{k_{23}}{\overset{k_{32}}{\rightleftharpoons}} \cdots \underset{k_{(M-1)M}}{\overset{k_{M(M-1)}}{\rightleftharpoons}} A_M \qquad (4.150)$$

式中 k_{ij} 表示由 A_j 生成 A_i 时一级反应的速率系数。各反应组分的反应速率方程分别表示为：

$$\begin{aligned}
\frac{da_1}{dt} &= -k_{21}a_1 + k_{12}a_2 \\
\frac{da_2}{dt} &= k_{21}a_1 - (k_{12} + k_{32})a_2 + k_{23}a_3 \\
&\vdots \\
\frac{da_M}{dt} &= k_{M(M-1)}a_{M-1} - k_{(M-1)M}a_M
\end{aligned} \qquad (4.151)$$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} \frac{da_1}{dt} \\ \frac{da_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{da_M}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{21} & k_{12} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ k_{21} & -(k_{12}+k_{32}) & k_{23} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & k_{M(M-1)} & -k_{(M-1)M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} \qquad (4.152)$$

简记为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{K}\boldsymbol{a} \tag{4.153}$$

式中 $\boldsymbol{a}$ 为浓度(组成)向量；$\boldsymbol{K}$ 称为反应速率系数矩阵，为 M 阶方阵，非对角线上的元素 K_{ij} 是对应反应的速率系数 k_{ij}，而对角线上的元素 K_{ii} 为

$$K_{ii} = -\sum_{j=1, j\neq i}^{M} k_{ji} \tag{4.154}$$

2. 反应动力学计算

出动力学方程式(4.153)可知，反应组分的浓度 a_j 随时间的变化速率不仅与该组分的浓度 a_j 有关，而且还与其他反应组分的浓度有关，这表明反应系统是高度耦合的。为了求解复杂线性反应的动力学问题，必须找出形式上非耦合的反应系统。首先构作一个反应系统，其浓度向量为 $\boldsymbol{q}$，令 $\boldsymbol{q}$ 与 $\boldsymbol{a}$ 之间存在如下线性变换：

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{q} \tag{4.155}$$

式中 $\boldsymbol{X}$ 为 $M\times M$ 阶的常数矩阵。将上式代入式(4.153)得

$$\boldsymbol{X}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{K}\boldsymbol{X}\boldsymbol{q}$$

由上式可得

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{K}\boldsymbol{X}\boldsymbol{q}$$

如能找到常数矩阵 $\boldsymbol{X}$，使 $\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{K}\boldsymbol{X}$ 成为对角矩阵，则上式可变为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{q} \tag{4.156}$$

式中 $\boldsymbol{\Lambda}$ 是个对角矩阵，即

$$\boldsymbol{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_M \end{pmatrix} \tag{4.157}$$

按照线性代数理论，$\boldsymbol{\Lambda}$ 矩阵是由 $\boldsymbol{K}$ 矩阵通过相似变换后得到的对角矩阵：

$$\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{K}\boldsymbol{X} \tag{4.158}$$

式中 $\boldsymbol{\Lambda}$ 与 $\boldsymbol{X}$ 可通过对矩阵 $\boldsymbol{K}$ 求特征值及其特征向量的方法得到。其中 $\boldsymbol{X}$ 是特征向量所组成的特征向量矩阵，$\boldsymbol{\Lambda}$ 是特征值所组成的特征值矩阵。

由式(4.156)，得到了形式上非耦合反应系统的速率方程，

$$\frac{\mathrm{d}q_j}{\mathrm{d}t} = \lambda_j q_j \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{4.159a}$$

一阶微分方程组式(4.159a)的解是

$$q_j(t) = q_j(0)\exp(\lambda_j t) \qquad j = 1,2,\cdots,M \tag{4.159b}$$

写成向量矩阵式为

$$\boldsymbol{q}(t) = \exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{q}(0) \tag{4.159c}$$

式中 $\boldsymbol{q}(0)$ 为初始浓度向量，$\boldsymbol{q}(t)$ 为 t 时刻的浓度向量。由式(4.157)可知，$\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)$ 为 M 阶的对角矩阵，其元素的取值为

$$\{\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\}_{ij} = \begin{cases}\exp(\lambda_j t), & i = j\\ 0, & i \neq j\end{cases} \tag{4.160}$$

由式(4.155)可得

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{a} \tag{4.161}$$

反应进行到 t 时刻时，由式(4.155)可得

$$\boldsymbol{a}(t) = \boldsymbol{X}\boldsymbol{q}(t)$$

上式中的 $\boldsymbol{q}(t)$ 用式(4.159c)代入，得

$$\boldsymbol{a}(t) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{q}(0)$$

上式中的 $\boldsymbol{q}(0)$ 用式(4.161)代入，可得 t 时刻的浓度向量

$$\boldsymbol{a}(t) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{a}(0) \tag{4.162}$$

式中 $\boldsymbol{a}(0)$ 为初始浓度向量。

由式(4.162)可见，如果已知反应速率系数矩阵的特征向量、特征值及各反应组分的初始浓度就可计算得到任意反应时间 t 的浓度。

反应速率系数矩阵 $\boldsymbol{K}$ 并非满秩的，这是由于方程组式(4.153)中 M 个方程不是完全相互独立的。首先它们必须满足如下条件：

$$\sum_{j=1}^{M}\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t} = 0$$

于是，矩阵的秩就比矩阵的阶少1。当复杂线性反应中含有不可逆反应时，矩阵的秩可能还会减小。因此，反应速率系数矩阵的特征向量与特征值，可分二种情况讨论。第一种，复杂线性反应完全由各个可逆反应所组成，反应速率系数矩阵 $\boldsymbol{K}$ 的秩为 $M-1$，有 $M-1$ 个不为零的特征值，而有一个特征值为零；第二种，复杂线性反应中至少含有一个以上的不可逆反应，设矩阵的秩为 Order，Order $\leqslant M-1$，有 Order 个不为零的特征值，而有 $M-$Order 个特征值为零。通过对反应速率系数矩阵 $\boldsymbol{K}$ 的本征方程求解可得到特征值，进一步利用矩阵运算可求得反应速率系数矩阵的特征向量。

计算中需要求反应速率系数矩阵的特征向量、特征值以及特征向量矩阵的逆

阵,可通过调用 Maths 单元中的过程 POWER 及过程 ANINV 来完成。过程 POWER 采用幂法和穷举法求 M 阶实矩阵的特征值和特征向量,可求得实矩阵的前 Order (Order≤M)个按模从大到小排序的特征值和特征向量。过程 ANINV 采用消去法求非对称实矩阵的逆阵,过程内有关变量采用双精度型,用来提高计算精度。过程 POWER 及过程 ANINV 的方法及其功能参数表详见附录 6。

根据上述原理和计算方法,编制了用于复杂线性反应动力学计算的有关过程 LCk0 和过程 LCk。

过程 LCk0 是用来计算反应速率系数矩阵的特征向量矩阵与特征值向量,框图见图 4-22。由图可见,过程分二个部分:第一部分是已知反应速率系数矩阵的阶数 M,反应速率系数矩阵 Ka[M,M],先求得速率系数矩阵的秩 Order,然后通过调用过程 POWER,按秩的不同情况求得特征值向量 D[M]及特征向量矩阵 X[M,M]。第二部分是通过调用过程 ANINV 求取特征向量矩阵的逆阵 X1[M,M]。

过程 LCk0 的功能参数表如下:

过 程 名　LCk0

功　　能　计算复杂线性反应速率系数矩阵的特征向量与特征值。

入口参数　M:Byte,组分数。

　　　　　Ka:ArrayMM,反应速率系数矩阵。

出口参数　D:ArrayM,特征值。

　　　　　X,X1:ArrayMM,特征向量矩阵及其逆阵。

调用过程　POWER,ANINV。

过程 LCk 是复杂线性反应动力学计算,框图见图 4-23。由图可见,当已知特征向量矩阵 X 及其逆阵 X1,特征值向量 D,M 个反应组分的初始浓度C0[M],以及 N 点反应时间 Time[N],然后调用过程 LCk 进行复杂线性反应动力学计算,按式(4.162)计算得到每个反应时间对应的各反应组分的浓度 C[M,N]。

过程 LCk 的功能参数表如下:

过 程 名　LCk

功　　能　复杂线性反应的动力学计算。

入口参数　M:Byte,组分数。

　　　　　N:Byte,数据组数。

　　　　　D:ArrayM,特征值。

　　　　　X,X1:ArrayMM,特征向量矩阵及其逆阵。

　　　　　C0:ArrayM,各组分的初始浓度。

　　　　　Time:ArrayN,反应时间。

出口参数　C:ArrayMN,各组分的浓度。

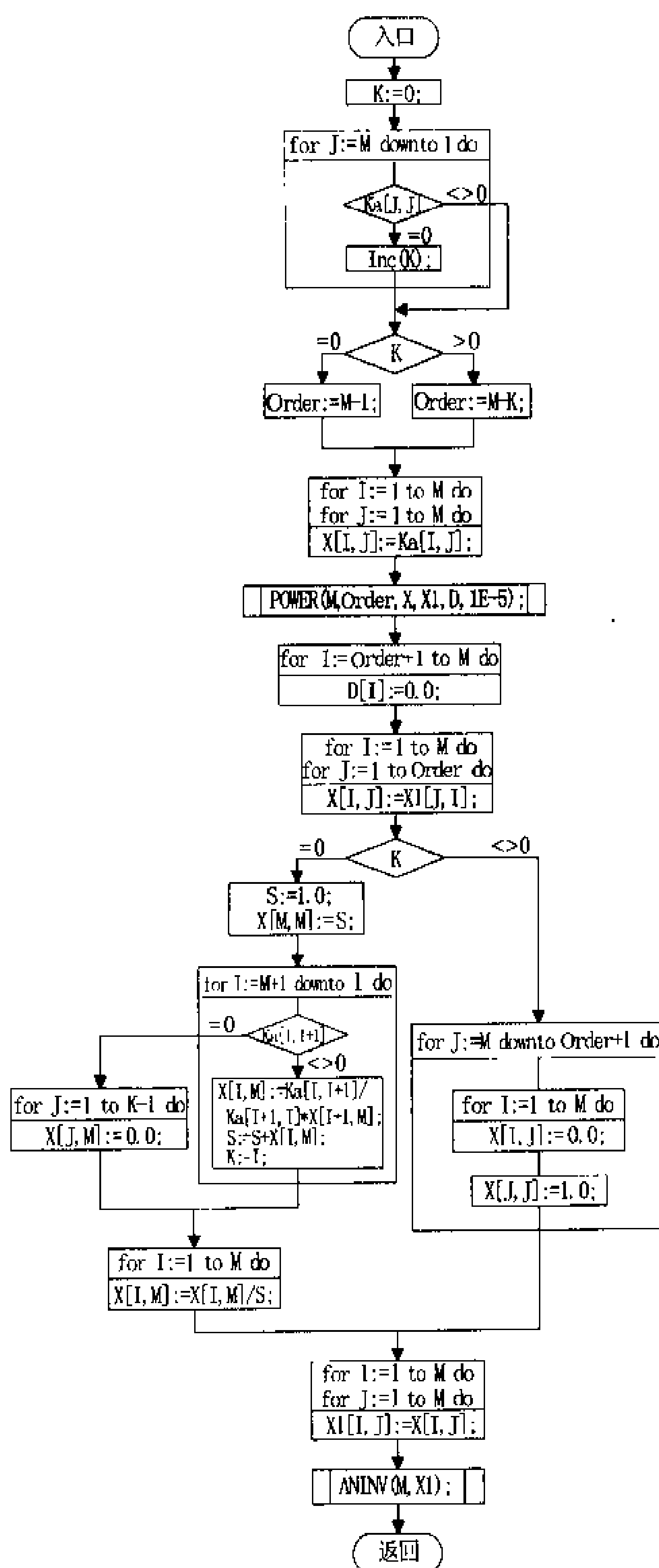


图4-22　过程LCk0的框图

考虑到温度对反应速率的影响，复杂线性反应中各个反应的速率系数 k 可用阿仑尼乌斯方程式(4.52)表示

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (4.163)$$

式中指前因子以 k_0 表示，E_a 为活化能。对一些复杂线性反应，有关文献中给出了一些反应的参数 k_0 与 E_a 值。

复杂线性反应动力学计算的主程序框图见图4-24(306页)。由图可见，程序分二个部分：第一部分是求解速率系数矩阵的特征向量矩阵与特征值向量。首先输入控制参数 Mk，取值为'K'或'E'，Mk='K'表示已知速率系数；Mk='E'表示已知反应的活化能。输入反应组分数 M，当 Mk='K'时，需输入速率系数矩阵 Ka[M,M]；当 Mk='E'，需输入指前因子矩阵 Ka[M,M]，活化能矩阵 E[M,M]，反应温度 T，并按式(4.163)计算速率系数矩阵。接着调用过程 LCk0 求得速率系数矩阵的特征向量矩阵与特征值向量。第二部分是复杂线性反应动力学计算。需要输入各反应组分的初始浓度 C0[M]，计算点数 N 及反应时间 Timei[N]。接着调用过程 LCk 进行复杂线性反应动力学计算，得到每一反应时间对应的各反应组分的浓度。打印计算结果后程序结束。

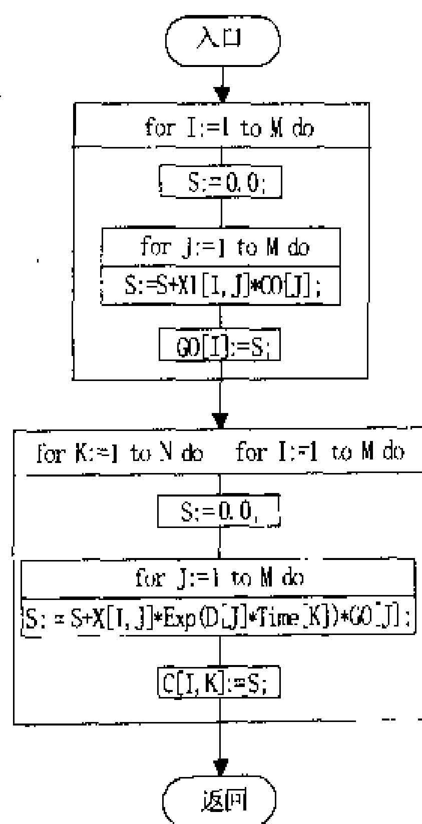


图4-23 过程 LCk 的框图

3. 等值时间数据处理法

由实验数据求取复杂线性反应动力学参数，通常采用韦潜光等提出的特征向量法。当反应组分数大于3时，应用特征向量法求取各反应的速率系数，需进行大量的实验测定和数据处理。本节介绍的等值时间数据处理法，是祝敬民等[1)]在特征向量法的理论基础上，采用反应过程中等值时间数据，通过矩阵运算，求取有关矩阵的特征向量与特征值，最后得到复杂线性反应的动力学参数。使用该法时，实验装置必须能在等值时间测定反应系统的组成。

对于有 M 个组分的反应系统，若进行 M 次实验测定，分别从 M 组初始组成出发，均经过时间 t，得到相应的产物组成。根据复杂线性反应动力学的关系有：

---

1) 祝敬民等，石油学报(石油加工)，1(1)，17(1985)。

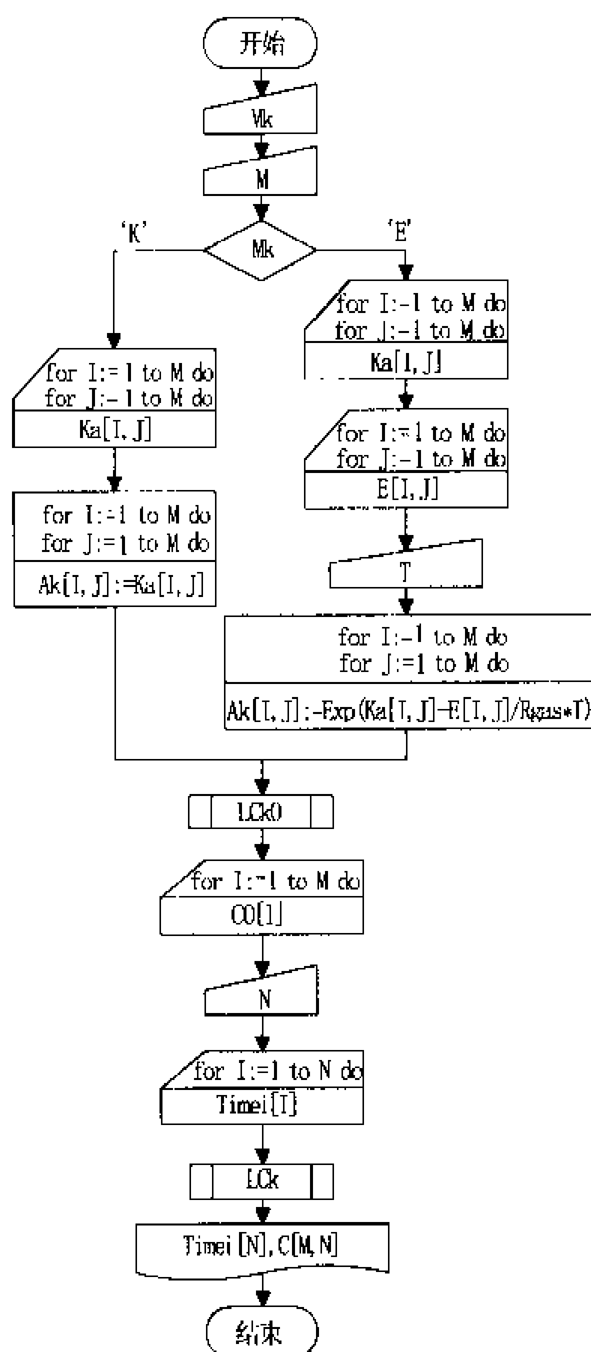


图 4-24　复杂线性反应动力学计算的主程序框图

$$(\boldsymbol{a}_1(t) \quad \boldsymbol{a}_2(t) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_M(t)) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{A}t)\boldsymbol{X}^{-1}(\boldsymbol{a}_1(0) \quad \boldsymbol{a}_2(0) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_M(0)) \tag{4.164}$$

可简记为

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{A}t)\boldsymbol{X}^{-1}\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(0) \tag{4.165}$$

式中

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(0) = (\boldsymbol{a}_1(0) \quad \boldsymbol{a}_2(0) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_M(0)) \tag{4.166}$$

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t) = (\boldsymbol{a}_1(t) \quad \boldsymbol{a}_2(t) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_M(t)) \tag{4.167}$$

$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)$和$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(0)$都是$M\times M$阶矩阵,在式(4.165)两边同时右乘$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{-1}(0)\boldsymbol{X}$,可得

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{-1}(0)\boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t) \tag{4.168}$$

从上式可看出,矩阵$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{-1}(0)$的特征向量矩阵与速率系数矩阵的特征向量矩阵是相同的,同为$\boldsymbol{X}$;矩阵$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{-1}(0)$的特征值矩阵是$\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)$,而$\boldsymbol{\Lambda}$正是速率系数矩阵的特征值矩阵。

因此,通过等值反应时间的实验测定,得到$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)$和$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(0)$,对矩阵$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{-1}(0)$求得其特征向量矩阵$\boldsymbol{X}$和特征值矩阵$\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)$,然后由$\boldsymbol{X}$及$\boldsymbol{\Lambda}$可得到速率系数矩阵:

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{X\Lambda X}^{-1} \tag{4.169}$$

考虑到实验测定误差,可增加实验测定次数来提高参数估计的准确度。如进行N次测定,此时$N>M$,其初始组成和产物组成分别记为

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(0) = (\boldsymbol{a}_1(0) \quad \boldsymbol{a}_2(0) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_N(0)) \tag{4.170}$$

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(t) = (\boldsymbol{a}_1(t) \quad \boldsymbol{a}_2(t) \quad \cdots \quad \boldsymbol{a}_N(t)) \tag{4.171}$$

产物组成和初始组成的关系是

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(t) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{X}^{-1}\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(0) \tag{4.172}$$

由于组成向量矩阵均为$M\times N$阶矩阵,为了能进行矩阵的逆阵运算,最方便的处理方法是在式(4.172)的两边分别右乘初始组成向量矩阵的转置矩阵$\underset{N\times M}{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}(0)$,得

$$\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{N\times M}{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}(0) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{X}^{-1}\underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(0)\underset{N\times M}{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}(0) \tag{4.173}$$

可简记为

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(t) = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t)\boldsymbol{X}^{-1}\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(0) \tag{4.174}$$

上式中

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(t) = \underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(t)\underset{N\times M}{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}(0) \tag{4.175}$$

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(0) = \underset{M\times N}{\boldsymbol{A}}(0)\underset{N\times M}{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}(0) \tag{4.176}$$

同样,式(4.174)两边右乘$[\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(0)]^{-1}\boldsymbol{X}$后,变成

$$\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(t)[\underset{M\times M}{\boldsymbol{A}}^{*}(0)]^{-1}\boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}\exp(\boldsymbol{\Lambda}t) \tag{4.177}$$

根据上式,就可用与处理式(4.168)相同的方法求出$\boldsymbol{X}$和$\boldsymbol{\Lambda}$,然后由式(4.169)得到速率系数矩阵。

根据上述原理和计算方法，由等值时间数据处理法求取复杂线性反应动力学参数已被编制成过程 LCkParameter，过程框图如图 4-25 所示。由图可见，在过程 LCkParameter中也需调用过程 POWER，求取矩阵的特征向量矩阵、特征值向量以及调用过程 ANINV 求取矩阵的逆阵，然后由式(4.169)通过矩阵运算得到速率系数矩阵。

过程 LCkParameter 的功能参数表如下：

过 程 名　LCkParameter

功　　能　复杂线性反应速率方程的参数估计(等值时间法)。

入口参数　M:Byte，组分数。

　　　　　N:Byte，实验数据组数。

　　　　　Time:Real，反应时间 t。

　　　　　Ca0:ArrayMN，初始组成向量。

　　　　　Cat:ArrayMN，反应时间 t 时，组成向量。

出口参数　Ka:ArrayMM，反应速率系数矩阵的估算值。

调用过程　POWER，ANINV。

由等值时间数据处理法求取复杂线性反应动力学参数的主程序框图见图 4-26。由图可见，首先输入数据：组分数 M，实验数据组数 L，反应时间 Time，初始组成向量 Ca0[M, L]，反应时间 t 时的组成向量 Cat[M, L]，接着调用过程 LCkParameter，即可得到复杂线性反应速率系数 Ka[M, M]。然后，调用过程 LCk0 计算复杂线性反应速率系数矩阵的特征向量与特征值。再对各实验点循环调用过程 LCk 进行动力学计算，打印结果。接着，输入控制参数 OYN，当 OYN=‘N’时，计算结束；当 OYN=‘Y’时，输入各组分的初始浓度 C0[M]，反应时间的点数 N，反应时间 Timei[N]，最后调用过程 LCk 进行复杂线性反应动力学计算，得到每个反应时间对应的各反应组分的浓度，打印结果后计算结束。

4. 集总动力学模型

如果网络中反应太多，联立求解并不现实，可采取集总方法求近似解。该法将类似的反应归为一类，作为一个反应。

对于石油炼制和石油化工过程，组分数非常多。对这些过程，要建立描述每种化合物在反应过程中的动力学模型显然是不可能的，往往也没有这种必要。因为这些过程的产品一般是以混合物的形式存在的，并不需要知道产品的确切组成。

20 世纪 60 年代以来，对于处理这类复杂反应系统的动力学问题所提出的集总(Lumping)理论，使复杂反应动力学的研究有了新的突破。集总理论把原料和产品中许多单一的化合物，按某种原则归并为若干种虚拟的集总组分，然后对虚拟集总组分的反应网络，进行动力学研究。

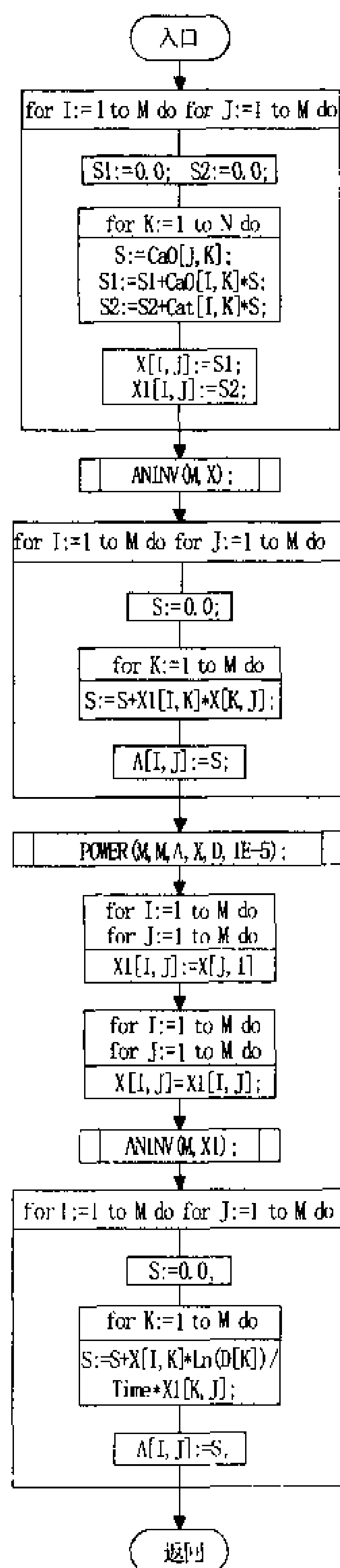


图4-25 过程LCkParameter的框图

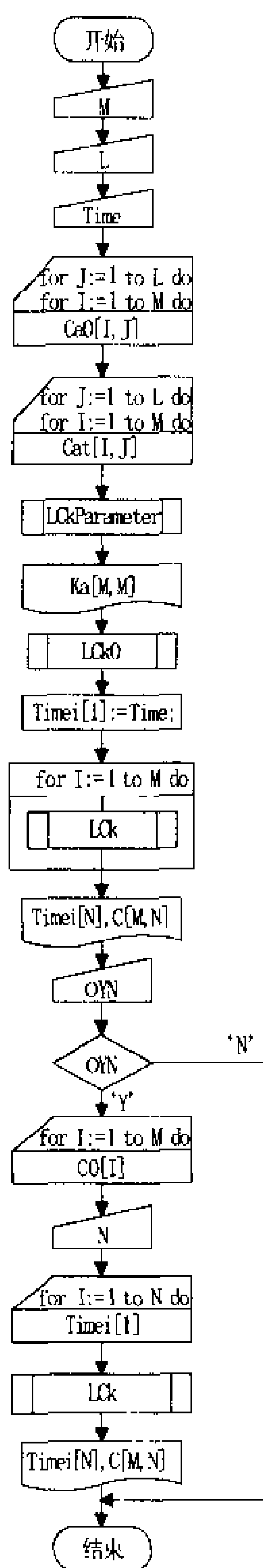


图4-26 复杂线性反应速率方程参数估计的主程序框图

工程实践证明，集总动力学模型的开发取得了显著的效果，它使化学反应动力学的应用范围，从一些比较简单的反应过程，扩展到石油炼制和石油化工等复杂的反应过程。催化裂化和催化重整的集总动力学模型，已用于指导工业装置的设计、操作和控制。其他如加氢精制、加氢裂化、煤加工、生物化学工程等很多部门也开发了许多集总动力学模型。

例如，1980年美国莫比尔(Mobil)公司介绍了拉曼杰等人提出的催化重整十三集总动力学模型，其反应网络，如图4-27所示。该模型集总分族比较简单合理，在工业上比较成熟。

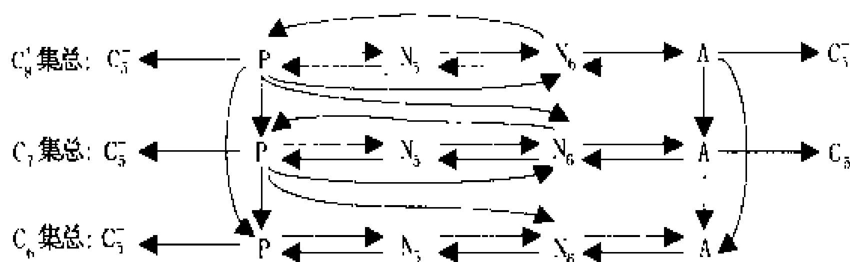


图4-27 催化重整十三集总反应网络

(N——环烷烃；P——烷烃；A——芳烃；C_8^+——八碳原子及八碳原子以上的烃类；C_5^-——戊烷及更轻烃类)

在对复杂系统进行动力学分析的基础上，按集总分族方法开发得到集总动力学网络模型后，就可以采取前面复杂线性反应的处理方法，对反应系统进行动力学研究与计算。

4.2.6 复杂非线性反应

实际工作中常遇到一些更为复杂的反应，它们是对峙反应、平行反应与连串反应的组合，还包括一些非一级反应，因此反应的速率方程式更为复杂，大多为非线性方程组，通常不能得到解析形式的通解，面需联立求解微分方程组。可采用合适的数值解法，应用计算机对微分方程组进行数值求解，计算得到各个反应组分浓度随时间变化的反应动力学曲线。

现讨论一种常见的复杂非线性反应类型。对于 M 个组分的反应系统，独立反应数为 R，$M>R$，线性独立反应方程组可表示为：

$$0 = \sum_{i=1}^{M} \nu_{ki} A_i \qquad k = 1,2,\cdots,R \tag{4.178}$$

或简记为

$$0 = \boldsymbol{NA} \tag{4.179}$$

式中 N 为 $R \times M$ 阶化学计量系数矩阵。当这些反应同时进行时，在反应系统中存在着 R 个独立的反应进度 ξ_k。这时，物料平衡方程式为

$$n_i = n_i^0 + \sum_{k=1}^{R} \nu_{ki}\xi_k \quad i = 1,2,\cdots,M \tag{4.180}$$

则

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{k=1}^{R} \nu_{ki}\mathrm{d}\xi_k \quad i = 1,2,\cdots,M \tag{4.181}$$

式(4.180)表明,系统中 M 个反应组分的摩尔数 n_i 可用 R 个反应进度 ξ_k 表示。

如果反应系统的体积 V 在反应中恒定不变,反应物质的消耗速率可表示为

$$\upsilon_i = -\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{V}\sum_{K=1}^{R} \nu_{ki}\frac{\mathrm{d}\xi_k}{\mathrm{d}t} \quad i = 1,2,\cdots,M \tag{4.182}$$

简记为

$$\underset{M\times 1}{\boldsymbol{\upsilon}} = -\frac{1}{V}\underset{M\times R}{\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}}\underset{R\times 1}{\boldsymbol{W}} \tag{4.183}$$

其中,$\boldsymbol{\upsilon}$ 是反应速率向量,$\boldsymbol{W}$ 是转化速率向量即反应进度随时间的变化率向量,分别为

$$\underset{M\times 1}{\boldsymbol{\upsilon}} = \begin{pmatrix} -\dfrac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} \\ \vdots \\ -\dfrac{\mathrm{d}c_M}{\mathrm{d}t} \end{pmatrix} \tag{4.184}$$

$$\underset{R\times 1}{\boldsymbol{W}} = \begin{pmatrix} \dfrac{\mathrm{d}\xi_1}{\mathrm{d}t} \\ \vdots \\ \dfrac{\mathrm{d}\xi_R}{\mathrm{d}t} \end{pmatrix} \tag{4.185}$$

独立反应数 R,把 M 个反应组分分为两组:R 个组分为关键组分,$M-R$ 个组分为非关键组分。若关键组分、非关键组分分别用下标 1、2 标记,化学计量系数矩阵及反应速率向量经分块表示为

$$\underset{R\times M}{\boldsymbol{N}} = \left(\underset{R\times R}{\boldsymbol{N}_1} \quad \underset{R\times(M-R)}{\boldsymbol{N}_2}\right) \qquad \underset{M\times R}{\boldsymbol{N}^{\mathrm{T}}} = \begin{pmatrix} \underset{R\times R}{\boldsymbol{N}_1^T} \\ \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}_2^T} \end{pmatrix} \tag{4.186}$$

$$\underset{M\times 1}{\boldsymbol{\upsilon}} = \begin{pmatrix} \underset{R\times 1}{\boldsymbol{\upsilon}_1} \\ \underset{(M-R)\times 1}{\boldsymbol{\upsilon}_2} \end{pmatrix} \tag{4.187}$$

经过矩阵分块,方程组(4.183)可写成

$$\underset{R\times1}{\boldsymbol{v}_1} = -\frac{1}{V}\underset{R\times R}{\boldsymbol{N}_1^{\mathrm{T}}}\underset{R\times1}{\boldsymbol{W}} \tag{4.188}$$

$$\underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{v}_2} = -\frac{1}{V}\underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}_2^{\mathrm{T}}}\underset{R\times1}{\boldsymbol{W}} \tag{4.189}$$

由以上两式消去 $-\frac{1}{V}\boldsymbol{W}$ 后,可解得

$$\underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{v}_2} = \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}_2^{\mathrm{T}}}\left(\underset{R\times R}{\boldsymbol{N}_1^{\mathrm{T}}}\right)^{-1}\underset{R\times1}{\boldsymbol{v}_1} \tag{4.190}$$

令

$$\underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*} = \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}_2^{\mathrm{T}}}\left(\underset{R\times R}{\boldsymbol{N}_1^{\mathrm{T}}}\right)^{-1} \tag{4.191}$$

不变量矩阵 $\boldsymbol{N}^*$ 是反应的特性,取决于反应的化学计量系数矩阵,它反映非关键组分与关键组分之间的联系,称为联系矩阵。于是式(4.190)可表示为

$$\underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{v}_2} = \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*}\underset{R\times1}{\boldsymbol{v}_1} \tag{4.192}$$

上式表明,非关键组分的变化速率可以通过关键组分的变化速率线性地表示出来,同样非关键组分的组成也可以表示为关键组分组成的线性组合。

$$\underset{(M-R)\times1}{\Delta\boldsymbol{C}_2} = \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*}\underset{R\times1}{\Delta\boldsymbol{C}_1} \tag{4.193}$$

式中

$$\Delta C_i = c_i - c_i^0 \tag{4.194}$$

结合两式可得

$$\begin{aligned}\underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{C}_2} &= \underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{C}_2^0} + \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*}\left(\underset{R\times1}{\boldsymbol{C}_1} - \underset{R\times1}{\boldsymbol{C}_1^0}\right)\\ &= \underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{C}_0} + \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*}\underset{R\times1}{\boldsymbol{C}_1}\end{aligned} \tag{4.195}$$

其中 $\boldsymbol{C}_1^0$,$\boldsymbol{C}_2^0$ 分别是关键组分和非关键组分的初始浓度。$\boldsymbol{C}_0$ 称为初始浓度的不变量向量

$$\underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{C}_0} = \underset{(M-R)\times1}{\boldsymbol{C}_2^0} - \underset{(M-R)\times R}{\boldsymbol{N}^*}\underset{R\times1}{\boldsymbol{C}_1^0} \tag{4.196}$$

当给定物质的初始浓度后,$\boldsymbol{C}_0$ 是不变量向量。

从上述分析可见,对于 M 个反应组分,其中 R 个关键组分的浓度是独立变量,而 $M-R$ 个非关键组分的浓度是从属变量。关键组分的浓度可通过求解反应速率的微分方程组得到,这是常微分方程组的初值问题

$$\begin{cases}\boldsymbol{v}_1 = -\dfrac{\mathrm{d}\boldsymbol{C}_1}{\mathrm{d}t} = f(t,\boldsymbol{C}_1)\\ \boldsymbol{C}_1(t_0) = \boldsymbol{C}_1^0\end{cases} \tag{4.197}$$

依据实际系统的反应动力学,可写出反应速率的微分方程组。如果各个线性

独立反应可按基元反应处理，则速率方程可按质量作用定律写出。这时，关键组分的消耗速率方程可写成通式：

$$v_i = \sum_{r=1}^{R} \alpha_{r,i} k_r \prod_{j=1}^{M} c_j^{\beta_{r,j}} \quad i = 1,2,\dots,R \tag{4.198}$$

式中，k_r 是各个线性独立反应的速率系数；系数 $\alpha_{r,i}$ 和指数 $\beta_{r,j}$ 的取值是

$$\alpha_{r,i} = \begin{cases} 0, & \nu_{r,i} = 0 \\ 1, & \nu_{r,i} \neq 0 \end{cases} \tag{4.199}$$

$$\beta_{r,j} = \begin{cases} \nu_{r,j}, & \nu_{r,j} > 0 \\ 0, & \nu_{r,j} \leqslant 0 \end{cases} \tag{4.200}$$

求解微分方程组得到关键组分的浓度，同时也得到关键组分的反应速率，非关键组分反应速率及浓度可通过式(4.192)和式(4.195)计算得到。

根据上述原理和计算方法，编制了过程 CustR0、CustR1 和 CustRate。其中，过程 CustR0 是用来计算复杂非线性反应的联系矩阵，框图见图 4-28；过程 CustR1 是用来计算复杂非线性反应的初始浓度不变量向量，框图见图 4-29；过程 CustRate是用来计算复杂非线性反应的反应速率（各个线性独立反应可按基元反应处理），框图见图 4-30。

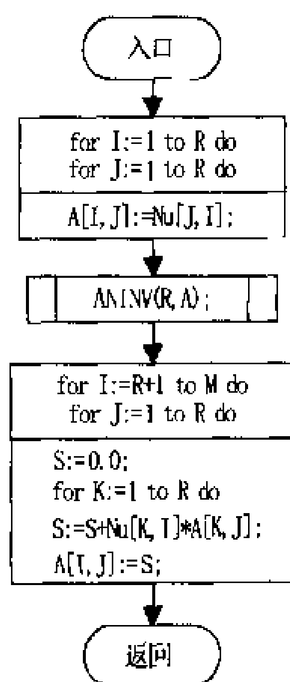


图 4-28 过程 CustR0 的框图

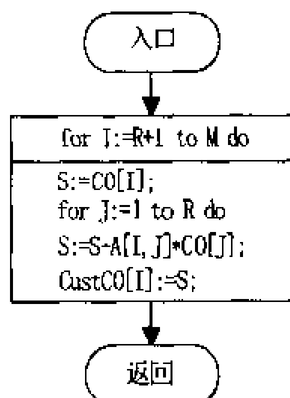


图 4-29 过程 CustR1 的框图

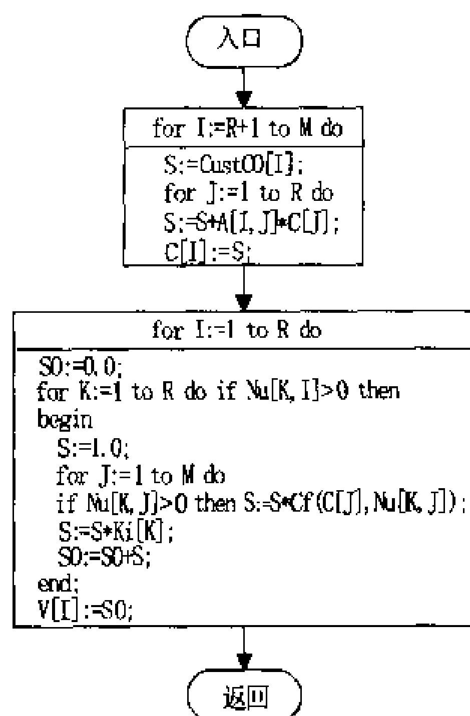


图 4-30 过程 CustRate 的框图

过程 CustR0 的功能参数表如下：

过 程 名 CustR0

功　　能　计算复杂非线性反应的联系矩阵。
入口参数　M:Byte,组分数。
　　　　　R:Byte,反应个数。
　　　　　Nu:ArrayMM,化学计量系数矩阵。
出口参数　A:ArrayMM,非关键组分与关键组分之间的联系矩阵。
调用过程　ANINV。

过程 CustR1 的功能参数表如下:
过 程 名　CustR1
功　　能　计算复杂非线性反应的初始浓度不变量向量。
入口参数　M:Byte,组分数。
　　　　　R:Byte,反应个数。
　　　　　A:ArrayMM,非关键组分与关键组分之间的联系矩阵。
　　　　　C0:ArrayM,各组分的初始浓度。
出口参数　CustC0:ArrayM,初始浓度的不变量向量。

过程 CustRate 的功能参数表如下:
过 程 名　CustRate
功　　能　计算复杂非线性反应的反应速率(各个线性独立反应可按基元反应处理)。
入口参数　M:Byte,组分数。
　　　　　R:Byte,反应个数。
　　　　　Nu:ArrayMM,化学计量系数矩阵。
　　　　　A:ArrayMM,非关键组分与关键组分之间的联系矩阵。
　　　　　CustC0:ArrayM,初始浓度的不变量向量。
　　　　　Ki:ArrayM,反应速率系数。
　　　　　C:ArrayM,关键组分的浓度。
出口参数　V:ArrayM,关键组分的反应速率。

过程 CustR 是复杂非线性反应的动力学计算,框图见图 4-31。

过程 CustR 的功能参数表如下:
过 程 名　CustR
功　　能　复杂非线性反应动力学计算。
入口参数　M:Byte,组分数。
　　　　　R:Byte,反应个数。
　　　　　A:ArrayMM,非关键组分与关键组分之间的联系矩阵。
　　　　　C0:ArrayM,各组分的初始浓度。

CustC0:ArrayM,初始浓度的不变量向量。

Timeb, Timee, dTime: Real,反应时间的起始值,终止值,间隔值。

出口参数 N:Byte,计算的数据组数。

Time:ArrayN,反应时间。

C:ArrayMN,各组分的浓度。

V:ArrayMN,各组分的反应速率。

调用过程 MRK。

调用过程 F:TMdYdX,计算微分方程组右端函数值的过程。

过程 CustR 中需对常微分方程组的初值问题进行求解。在 2.5.2 中,曾采用龙格-库塔法对微分方程进行数值求解。现在要求解的是微分方程组,为此编制了龙格-库塔法求解常微分方程组的通用过程 MRK。过程 MRK 在单元 Maths 中,其方法及功能参数表详见附录 6。过程 MRK 形式参数中有过程参数 F:TMdYdX,它是计算微分方程组右端函数值的过程。

F 过程类型说明为:

TMdYdX = procedure(M: Byte; var Y, dY: ArrayM);

其中 M 是方程个数,Y 是函数值,dY 是微分方程组的右端函数值。

调用时,需根据求解的微分方程组自行编写相应的过程作为实际参数替换形式参数 F。现以各个线性独立反应可按基元反应处理的情况为例,编写计算微分方程组右端函数值的过程如下:

procedure Fvt (R: Byte; var Y, dY: ArrayM); far;

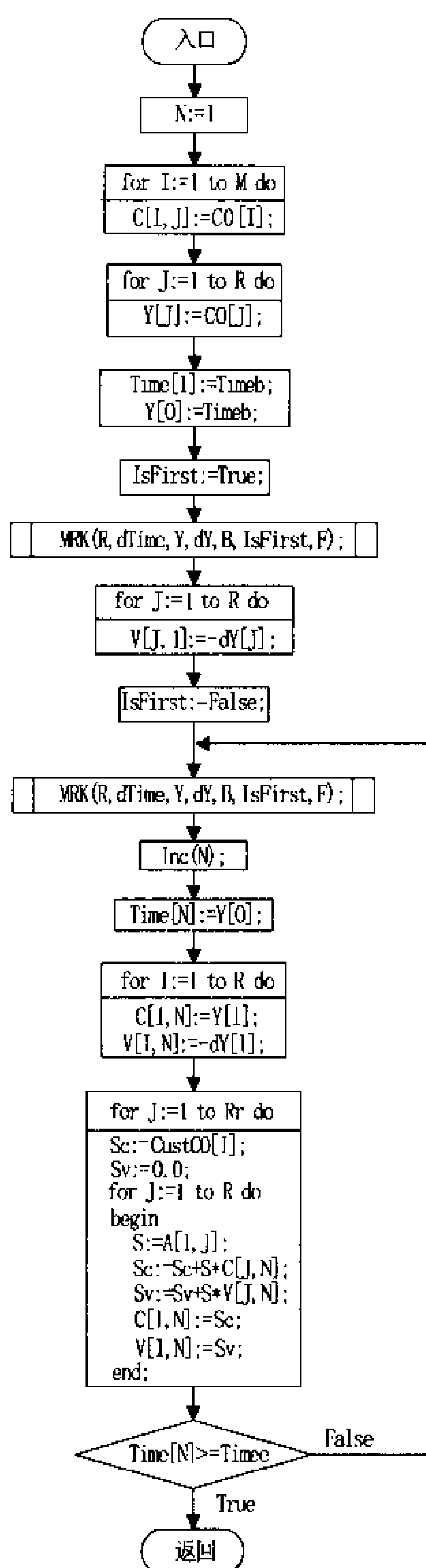


图 4-31 过程 CustR 的框图

```
var
  I: Byte;
  C, V: ArrayM;
begin
  dY[0]:= 1.0;
  for I:=1 to R do C[I]:= Y[I];
    CustRate(M, R, Nu, A, CustC0, Ki, C, V);
    for I:=1 to R do dY[I]:= -V[I];
end;
```

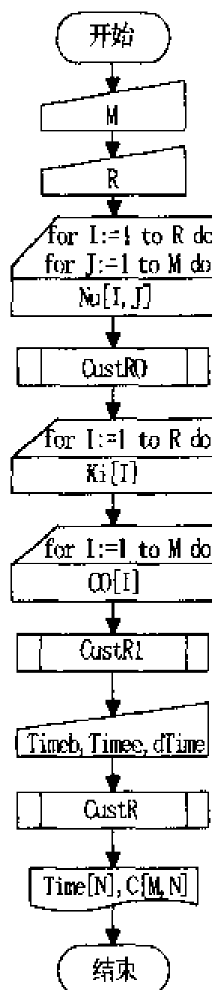


图4-32　复杂非线性反应动力学计算的主程序框图

需要指出,过程Fvt中所涉及的变量M,Nu,Ki,A,CustC0没有作为过程的形式参数处理。这些变量必须在主程序中说明,作为全程变量。当调用其他过程时,它们作为实际参数替换相应的形式参数,变量的含义参见其他过程形式参数的说明。当各个线性独立反应不是基元反应时,其中调用过程CustRate的语句应改成按实际反应的动力学方程来编写,即由关键组分的浓度计算关键组分的反应速率。从过程CustR的功能参数表可知,其形式参数中有过程参数F。因此,调用过程CustR时,应以过程Fvt作为实际参数进行替换,而过程CustR会调用过程MRK求解由过程Fvt所定义的常微分方程组。

复杂非线性反应动力学计算的主程序框图见图4-32。由图可见,首先输入的数据有:组分数M,独立反应数R,化学计量系数矩阵Nu[R,M],接着调用过程CustR0求得非关键组分与关键组分之间的联系矩阵。然后输入各个线性独立反应的速率系数Ki[R],各反应组分的初始浓度C0[M],再调用过程CustR1求得初始浓度的不变量向量。然后输入反应时间的起始值Timeb、终止值Timee、间隔值dTime,最后调用过程CustR进行复杂非线性反应动力学计算,得到每个反应时间对应的各反应组分的浓度及其消耗速率,打印结果后计算结束。

习　题

1. 氧化偶氮苯在硫酸(质量分数为0.8822)的催化下转化为羟基偶氮苯,反应过程中定期从反应混合物中取出已知体积的样品,并立即用碱性乙醇溶液终止反应。产物羟基偶氮苯的浓度可通过样品溶液对一定波长(435nm)光的吸收来测

定。在确定的波长下，只有产物对光有吸收。反应在 298.15K 下进行，测得不同反应时间样品吸光度 A 的实验数据如下：

$t\times10^3$/s	0.0	3.6	7.2	10.8	14.4	18.0	21.6	27.0	∞
A	0.007	0.134	0.250	0.343	0.416	0.476	0.529	0.590	0.781

已知反应物初始浓度 $c_{A0}=1.87\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，分别用积分法和微分法确定该反应的级数和速率系数。

2. 蔗糖在酸性溶液中水解，转化为果糖和葡萄糖的反应如下：



$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O\longrightarrow C_6H_{12}O_6(\text{果糖})+C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$$

由于反应物蔗糖是右旋的，产物是左旋的，随着反应的进行右旋角不断地减小，反应结束时，完全转化为左旋，达到最大左旋角。下表是 25℃ 时质量分数 20% 的蔗糖水溶液在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$的乳酸存在时的实验数据：

t/min	0.0	1 435	4 315	7 070	11 360	14 170	16 935	19 815	29 925	∞
α_t	34.50	31.10	25.00	20.16	13.98	10.61	7.57	5.08	−1.65	−10.77

(1) 确定反应的速率方程式。

(2) 计算蔗糖的转化率为 50% 和 80% 时，所需的反应时间。

(3) 计算反应进行到 5 000 min 时各组分的浓度和蔗糖的转化率。

3. 二甲醚的气相分解反应为：$CH_3OCH_3\longrightarrow CH_4+H_2+CO$

504℃ 时把二甲醚充入真空反应球内，测量球内压力的变化，得到以下实验数据：

t/s	390	777	1 587	3 155	∞
p/kPa	54.40	65.06	83.19	103.9	124.1

试确定反应的速率方程式并计算 800s 时反应物的浓度，3 155s 时反应物的转化率。

4. 在溶液中，用体积膨涨法研究了某反应：A ⟶ 产物。在一次实验中得到以下数据（体积读数为任意单位）：

t/s	0	600	1 200	2 400	3 600	4 800	∞
ΔV	17.33	51.50	77.59	103.54	112.90	116.38	118.33

求该反应的级数和速率系数。

5. 硝基苯甲酸乙酯(A)在碱溶液中发生水解,测得不同时间反应物 A 的浓度如下:

t/s	0	100	200	300	400	500	600
$c_A \times 10^3$/mol·dm^{-3}	50.0	35.5	27.5	22.5	18.5	16.0	14.8

试确定反应的速率方程式,计算 A 的转化率分别为 0.5 和 0.95 时的反应时间。

6. 气相分解反应$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow C_2H_6 + 2CH_3COCH_3$ 在恒容等温反应器中进行,系统总压随反应的进行而增加,测得不同时间时系统的总压数据如下表,求反应级数及反应速率系数(浓度用 mol·dm^{-3}、时间用 min 为单位)。

t/min	0	2	6	10	14	18	20	22
p/kPa	23.93	24.98	26.48	28.06	29.49	30.92	31.64	32.30
t/min	26	30	34	38	40	42	46	
p/kPa	33.66	34.93	36.17	37.36	37.98	38.52	39.61	

7. 气态乙醛在 518℃时的热分解反应为:$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$,反应在密闭容器中进行,初压为 48.4kPa,压力增加值 Δp 与时间的关系如下:

t/s	42	105	242	840	1 440
Δp/kPa	4.53	9.86	17.86	32.53	37.86

试确定反应的速率方程式(浓度用 mol·dm^{-3},时间用 s 为单位)。

8. 溴代异丁烷(A)与乙醇钠(B)在乙醇溶液中按下式反应:



$$i\text{-}C_4H_9Br + C_2H_5ONa \longrightarrow NaBr + i\text{-}C_4H_9OC_2H_5$$

A、B 的初始浓度分别为 0.0505mol·dm^{-3}和 0.0762mol·dm^{-3},在 95.12℃时测得以下数据:

t/min	0.0	2.5	5.0	7.5	10	13	17	20
$c_A \times 10^3$/mol·dm^{-3}	50.5	47.5	44.6	41.9	39.8	37.0	34.0	32.2
t/min	30	40	50	60	70	90	120	
$c_A \times 10^3$/mol·dm^{-3}	27.5	22.8	19.3	16.9	15.0	11.9	8.4	

用积分法确定反应的速率方程式,计算 A 的转化率分别为 0.5、0.75 和 0.95 时所需的反应时间。

9. 研究丁二烯的气相二聚反应为 $2C_4H_6 \longrightarrow (C_4H_6)_2$,实验在一定容积的反应器中进行,测得 326℃时系统总压与时间的关系如下:

t/min	0	5	10	15	20	25	30
p/kPa	84.46	81.23	78.93	76.46	74.46	72.66	71.13
t/min	35	40	45	50	55	60	65
p/kPa	69.73	68.53	67.33	66.26	65.33	64.53	63.79
t/min	70	75	80	85	90		
p/kPa	63.06	62.39	61.73	61.06	60.39		

(1) 试建立反应的速率方程式。

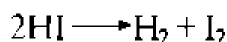
(2) 计算丁二烯的转化率分别为 0.5、0.95 时所需的反应时间，并计算这些时间时各物质的浓度。

10. 在苯溶液中发生反应：$CH_3OH + (C_6H_5)_3CCl \longrightarrow (C_6H_5)_3COCH_3 + HCl$ 溶液中加入氮杂苯除去 HCl，以避免逆反应的发生。若以 A 代表 CH_3OH，B 代表 $(C_6H_5)_3CCl$，初始浓度分别为 $c_{A0} = 0.054\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_{B0} = 0.106\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。实验数据如下表：

t/min	168	174	418	426	444	1 150	1 400
$c_A\times10^3/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	44.9	42.4	35.9	35.1	33.3	22.2	20.6
t/min	1 510	1 660	2 890	2 900	3 120	193 000	
$c_A\times10^3/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	19.5	18.6	13.2	12.6	12.4	2.6	

试用积分法确定反应的速率方程式，求反应的速率系数，并计算反应物 A 的半衰期。

11. 把 0℃，101 325Pa 的碘化氢封于反应管内，在 410℃下进行分解反应：



$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

由实验得到不同时间的分解量 x 如下表，求此反应的速率方程式。

$t\times10^{-2}$/min	30	60	90	120	∞
$x\times10^3/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	2.79	4.95	6.16	7.37	9.38

12. 一溶液含有物质 A，浓度为 $1.60\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，另一溶液则含有物质 B，浓度为 $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。两种溶液等体积迅速混合后，反应过程中测得以下数据：

t/min	0	0.5	1	1.5	2	3	4
$c_A/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.800	0.670	0.600	0.563	0.543	0.527	0.522

试确定反应的速率方程式。

13. 以邻甲基环己烯甲醛为原料(A)，用异丙醇铝的苯溶液为催化剂，合成双烯 201(B)，反应为：$2A \longrightarrow B$，A 的初始浓度为 $2.00mol \cdot dm^{-3}$，在 28℃进行反应，测得反应时间与 A 的转化率 α_A 的关系如下表：

t/h	0	3	6	9	12
α_A	0	0.46	0.63	0.72	0.77

试确定反应的速率方程式，计算 $\alpha_A = 0.95$ 时的反应时间。

14. 二氯四甲基苯的氯化反应为：



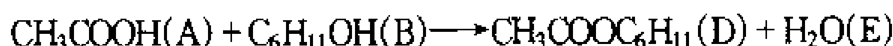
$$Cl_2(A) + C_6(CH_3)_4Cl_2(B) \longrightarrow HCl(D) + C_6(CH_3)_3(CH_2Cl)Cl_2(E)$$

反应以乙酸为介质，在全混式反应器中进行。已知 $c_{A0} = 19.2mol \cdot m^{-3}$、$c_{B0} = 34.7mol \cdot m^{-3}$，反应温度为 303K 时测得 Cl_2 的转化率数据如下：

t/ks	0	48.4	85.1	135.3	171.3	222.9	257.4
α_A	0	0.2133	0.3225	0.4426	0.5195	0.5955	0.6365

试由以上数据确定反应的级数和速率系数，计算 $\alpha_A = 0.90$ 时所需要的时间。

15. 在全混式反应器中对乙酸和环己醇的反应进行研究。该反应以硫酸为催化剂，在 313.15K 下进行。在该条件下反应可被看成是不可逆的：



$$CH_3COOH(A) + C_6H_{11}OH(B) \longrightarrow CH_3COOC_6H_{11}(D) + H_2O(E)$$

当 $c_{A0} = c_{B0} = 2\,500mol \cdot m^{-3}$，测得如下数据：

$t \times 10^{-3}$/s	9.0	10.8	12.6	14.4	16.2	18.0	19.8	21.6	25.2	28.8
c_A/mol·m^{-3}	1 980	1 915	1 860	1 800	1 736	1 692	1 636	1 593	1 520	1 460

(1) 试由以上数据确定反应的级数和速率系数。

(2) 计算 $c_A = 1500$、1 000、500$mol \cdot m^{-3}$时所需要的时间及各物质的浓度。

16. 还原反应：$2FeCl_3(A) + SnCl_2(B) \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$在 25℃的水溶液中进行，已知反应物的初始浓度 $c_{A0} = 0.06250\ mol \cdot dm^{-3}$、$c_{B0} = 0.03125mol \cdot dm^{-3}$，由实验测得 $FeCl_3$ 的转化率随时间的变化数据如下：

t/min	1	3	7	11	40
α_A	0.2294	0.4662	0.5779	0.6563	0.8093

证明该反应对 $FeCl_3$为二级，对 $FeCl_2$ 为一级，并计算反应的速率系数。

17. 乙酸乙酯皂化反应在溶液浓度比较低时可作为不可逆反应处理：



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

今测得 293.15K 时,不同反应时间反应系统的电导率如下:

t/min	0	2	4	6	8	10	15	20	25
k/S·m^{-1}	0.250	0.221	0.205	0.193	0.184	0.177	0.159	0.153	0.147
t/min	30	35	40	45	50	55	60	∞	
k/S·m^{-1}	0.142	0.138	0.136	0.133	0.130	0.128	0.126	0.100	

(1) 已知 $c_{A0}=c_{B0}=0.00996\text{mol·dm}^{-3}$,确定该反应的级数。

(2) 计算 $c_A=0.5\ c_{A0}$时,反应所需时间。

18. 氢氰酸(A)与丙醛(B)的反应,在 25℃时测得反应物浓度与时间的关系如下:

t/min	0	2.550	5.390	12.45	17.02	∞
c_A/mol·dm^{-3}	0.0990	0.0906	0.0830	0.0706	0.0653	0.0424
c_B/mol·dm^{-3}	0.0566	0.0482	0.0406	0.0282	0.0229	0.0000

试验证反应对 A 和 B 均为一级,并计算该反应在 25℃的速率系数。

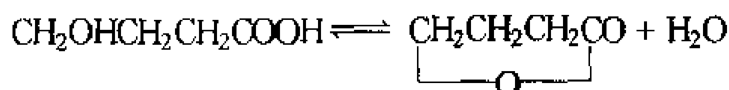
19. 二氧化氮的分解为二级反应,已知不同温度时的速率系数如下,求该反应的活化能和指前因子。

T/K	592	603	627	652	656
k/cm^3·mol^{-1}·s^{-1}	522	755	1 700	4 020	5 030

20. 1,2-二丙醇在 NaOH 存在的条件下发生环化作用,生成环氧丙烷,为二级反应,各温度下的速率系数如下,计算反应的活化能和指前因子。

T/K	273	283	293	303	313	323	333	343
k/dm^3·mol^{-1}·s^{-1}	0.0035	0.0194	0.0958	0.426	1.724	6.393	21.920	69.920

21. γ-羟基丁酸(A)在水溶液中转变成 γ-丁内酯(B)的反应为:



$$CH_2OHCH_2CH_2COOH \rightleftharpoons \underbrace{CH_2CH_2CH_2CO}_{O} + H_2O$$

下表列出了 25℃时反应过程中 γ-丁内酯浓度随时间的变化,实验开始时羟基丁酸的初始浓度 $c_{A0}=0.1823\text{mol·dm}^{-3}$。建立该对峙反应的速率方程式。

t/min	0	21	36	50	65	80
$c_B\times10^3$/mol·dm^{-3}	0	0.0241	0.0373	0.0499	0.0610	0.0708
t/min	100	120	160	220	∞	
$c_B\times10^3$/mol·dm^{-3}	0.0811	0.0900	0.1035	0.1155	0.1327	

22. 在间歇式反应器中进行液相对峙反应 $A \rightleftharpoons C$。反应的初始浓度为 $c_{A0}=0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，反应进行8min后，A的转化率为33.8%，已知平衡转化率为66.7%。

(1) 求反应的速率方程式。

(2) 计算转化率达50%所需要的反应时间。

(3) 计算反应进行25min时，A的转化率。

23. 硫酸与硫酸二乙酯在水中按下式反应：



$$H_2SO_4+(C_2H_5)_2SO_4 \rightleftharpoons 2C_2H_5SO_4H$$

硫酸(A)与硫酸二乙酯(B)的初始浓度均为5.50mol·dm^{-3}。在22.9℃时测得以下数据：

t/min	0	41	48	55	75	96
c_A/mol·dm^{-3}	5.500	4.910	4.810	4.685	4.380	4.125
t/min	127	146	162	180	194	212
c_A/mol·dm^{-3}	3.845	3.620	3.595	3.445	3.345	3.275
t/min	267	318	368	379	410	∞
c_A/mol·dm^{-3}	3.070	2.925	2.850	2.825	2.790	2.600

试确定反应的速率方程式。计算 $c_A=2.800$ mol·dm^{-3}时，所需的反应时间。

24. 在一间歇式反应器中进行如下反应：



$$CH_3COCH_3+HCN \rightleftharpoons (CH_3)_2CCNOH$$

该反应为液相反应，CH_3COCH_3(A)和HCN(B)的初始浓度分别为0.1164、0.0785mol·dm^{-3}，现测得以下实验数据(c_A是由c_B计算得来)：

t/min	4.37	73.2	172.5	265.4	346.7	434.4	∞
c_B/mol·dm^{-3}	0.0748	0.0710	0.0655	0.0610	0.0584	0.0557	0.0366
c_A/mol·dm^{-3}	0.1164	0.1154	0.1116	0.1061	0.0990	0.0963	0.0772

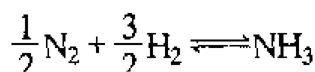
试确定反应的速率方程。

25. 在一间歇式反应器中进行液相反应：$A \rightleftharpoons C+D$，已知 $c_{A0}=0.1823$

$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_{C0}=0.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_{D0}=55.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，由下述实验数据确定反应的速率方程。

t/min	0	36	65	100	160	∞
c_A/mol·dm^{-3}	0.1823	0.1453	0.1216	0.1025	0.0795	0.0494

26. 在钒催化剂上进行二氧化硫氧化反应：$SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$，反应在常压下进行，进气组成 SO_2 为 7.86%，O_2 为 10.80%，N_2 为 81.34%（摩尔分数）。已知正反应的活化能为 89.96kJ·mol^{-1}，逆反应的活化能为 281.6kJ·mol^{-1}，以分压表示的平衡常数可按下式计算：



$$\ln\{K_p\}=11\,295/(T/\text{K})-16.46$$

试计算二氧化硫转化率分别为 0.7、0.8、0.9 及 0.95 时反应的最适宜温度。

27. 在实际生产中，合成氨的反应用铁为催化剂，在高温高压下进行：

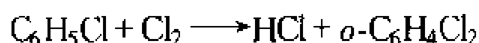
$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

反应的操作压力为 25.3MPa，以物质的量之比为 $H_2:N_2=3:1$ 的混合气进行反应。已知正反应的活化能为 58.6kJ·mol^{-1}，逆反应的活化能为 167.4kJ·mol^{-1}，在上述压力下，以分压表示的平衡常数可按下式计算：

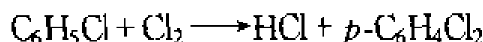
$$\ln\{K_p\}-6147.8/(T/\text{K})-24.833$$

计算 N_2 的转化率分别为 0.2、0.25 及 0.3 时反应的最适宜温度。

28. 当有碘作为催化剂时，氯苯与氯在二硫化碳溶液中发生如下平行反应：



$$C_6H_5Cl+Cl_2 \longrightarrow HCl+o\text{-}C_6H_4Cl_2$$

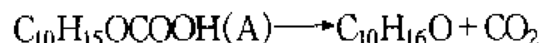


$$C_6H_5Cl+Cl_2 \longrightarrow HCl+p\text{-}C_6H_4Cl_2$$

在温度和碘的浓度一定时，C_6H_5Cl 和 Cl_2 在二硫化碳溶液中的初始浓度都为 0.5mol·dm^{-3}，30min 后有 15%的 C_6H_5Cl 转化为邻二氯苯、25%转化为对二氯苯，计算二个反应（都为二级反应）的速率系数 k_1 和 k_2。

29. 二硝基苯可由一硝基苯与硝酸反应制得。若反应物的初始浓度比为 $C_6H_5NO_3:HNO_3=1:3$，反应进行 20min 后，硝基苯用去了一半，反应生成的产物中，$o\text{-}C_6H_4(NO_3)_2:m\text{-}C_6H_4(NO_3)_2:p\text{-}C_6H_4(NO_3)_2=6.4:93.5:0.1$。已知每一种产物生成的反应均为二级反应，试确定反应的速率方程式，并计算反应进行 10min 时，各产物的收率。

30. d-樟脑-3-羟酸(A)的热分解反应为：



$$C_{10}H_{15}OCOOH(A) \longrightarrow C_{10}H_{16}O+CO_2$$

实验表明溶剂不同，A 随时间减小的速率不同，而以在无水乙醇中减小较快，

这是因为在无水乙醇中有以下副反应发生：



$$C_{10}H_{15}OCOOH + C_2H_5OH \longrightarrow C_{10}H_{15}OCOOC_2H_5 + H_2O$$

实验在 48℃ 的无水乙醇中进行，在不同时间取出 $20cm^3$ 样品，用 $0.05\ mol\cdot dm^{-3}$ $Ba(OH)_2$滴定其中的酸所消耗的 $Ba(OH)_2$ 的体积为 V，用 KOH 溶液吸收反应放出的 CO_2，得到 CO_2 的质量 m。由某次实验得到以下数据：

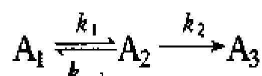
t/min	0	10	20	30	40	60	80
V/cm^3	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
m/g	0	0.0841	0.1545	0.2095	0.2482	0.3045	0.3565

已知主反应为一级反应，在大量溶剂存在下，副反应对 A 可作为一级反应处理。计算主副反应的速率系数。

31. 2,3-4,6 二丙酮古罗糖酸$\xrightarrow{k_1}$抗坏血酸$\xrightarrow{k_2}$分解产物，在一定条件下，分别求得 50℃ 时，$k_1 = 4.2\times10^{-3}min^{-1}$，$k_2 = 0.020\times10^{-3}min^{-1}$；60℃ 时 $k_1 = 10\times10^{-3}min^{-1}$，$k_2 = 0.09\times10^{-3}min^{-1}$，求 50℃、60℃时生产抗坏血酸最适宜的反应时间及相应的最大产率。

32. $A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}C$ 为一级连串反应。已知 $k_1 = 0.1h^{-1}$，$k^2 = 0.05h^{-1}$，$c_{A0} = 1.00mol\cdot dm^{-3}$，$c_{B0} = c_{C0} = 0$。计算各物质浓度随时间的变化关系(0～60h)。

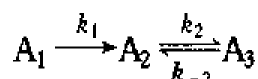
33. 某反应系统有如下反应发生：



$$A_1 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

已知 $k_1 = 3.33\times10^{-3}s^{-1}$，$k_{-1} = 5.833\times10^{-3}s^{-1}$，$k_2 = 7.5\times10^{-3}s^{-1}$。设开始反应时只有 A_1，其初始浓度为 $1.50mol\cdot dm^{-3}$。试计算 10min 后各物质的浓度。

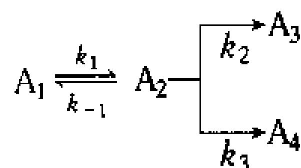
34. 某反应系统有如下复杂反应发生：



$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A_3$$

今测得各反应的速率系数分别为 $k_1 = 0.032s^{-1}$，$k_2 = 0.016s^{-1}$，$k_{-2} = 0.048s^{-1}$。设开始反应时只有 A_1，其初始浓度为 $1.00mol\cdot dm^{-3}$，计算反应进行 8s 后产物的浓度。

35. 一反应按以下机理进行：



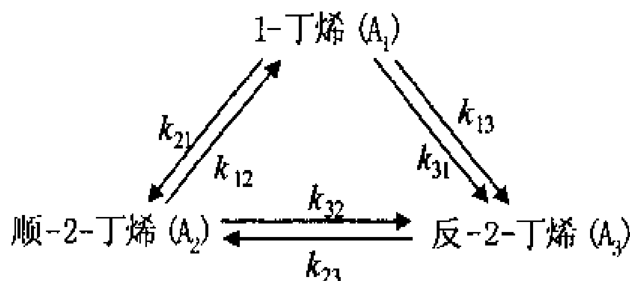
已知 $k_1 = 3.28\times10^{-3}s^{-1}$，$k_{-1} = 1.64\times10^{-3}s^{-1}$，$k_2 = 6.56\times10^{-3}s^{-1}$，$k_3 = 3.28\times$

$10^{-3}s^{-1}$。设反应开始时只有 A_1、A_2，初始浓度分别为 $2.00mol\cdot dm^{-3}$、$1.00 mol\cdot dm^{-3}$。试计算：

(1) 反应经 100s 后，A_1、A_2 的转化率。

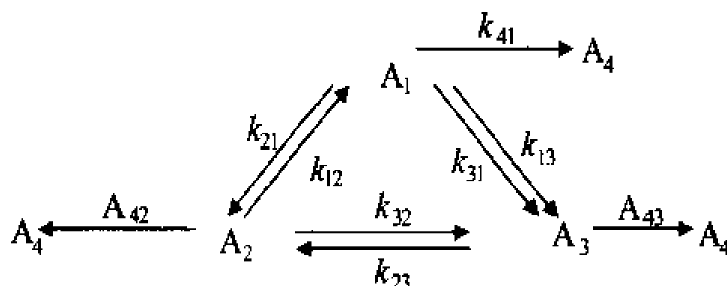
(2) 反应经 27.3min 后，A_3、A_4 的浓度。

36. 丁烯在氧化铝催化剂的作用下，进行以下反应，丁烯的三个异构体 1-丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯发生相互转化：

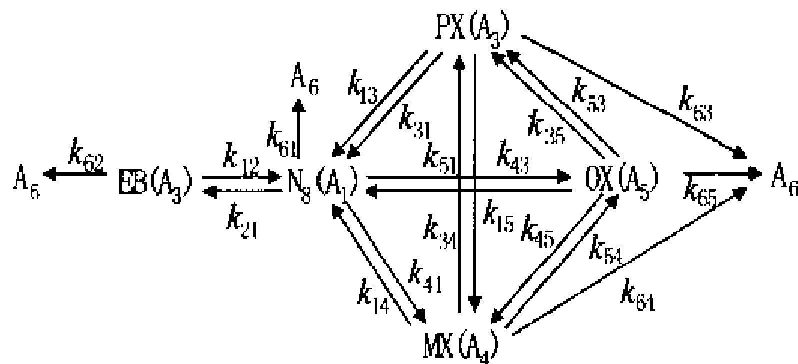


在 230℃时，相对速率系数为：$k_{12}=4.236$，$k_{13}=1.00$，$k_{21}=10.344$，$k_{23}=3.371$，$k_{31}=3.724$，$k_{32}=5.616$。设反应开始时只有 A_1，其初始浓度为 $1.00mol\cdot dm^{-3}$，计算不同反应时间各物质的浓度。

37. 下图所示是一个含有不可逆反应步骤的单分子复杂反应系统，其相对速率系数分别为：$k_{12}=2.0$，$k_{13}=6.0$，$k_{21}=1.0$，$k_{23}=1.5$，$k_{31}=10.0$，$k_{32}=5.0$，$k_{41}=4.0$，$k_{42}=1.8$，$k_{43}=8.0$。设反应开始时只有 A_1，其初始浓度为 $1.00mol\cdot dm^{-3}$，计算不同反应时间各物质的浓度。

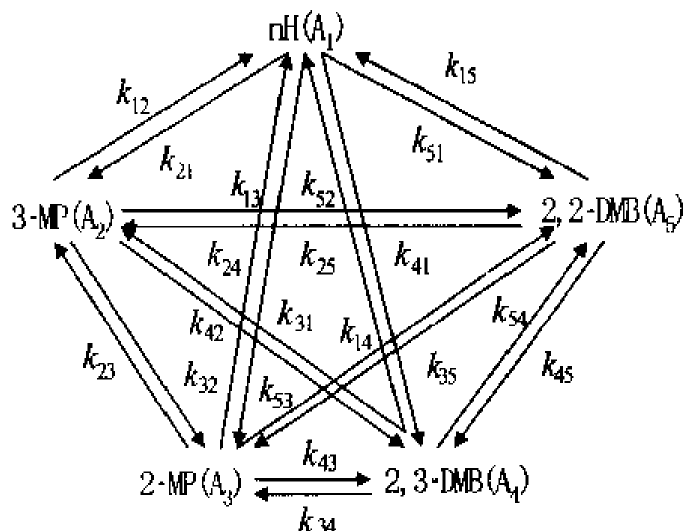


38. 有人用铂-丝光沸石催化剂在 380℃、886kPa 及氢、烃物质的量之比为 10 的条件下，研究了八碳芳烃临氢异构化动力学，提出以下反应网络解释反应机理：



主反应为对二甲苯(PX)、间二甲苯(MX)和邻二甲苯(OX)之间的异构化;乙苯(EB)与二甲苯之间通过加氢、骨架异构与脱氢等中间步骤进行相互转化。副反应主要是八碳芳烃歧化或脱烷基生成苯、甲苯、三甲苯和二乙苯的反应,还有八碳环烷烃开环生成八碳链烷烃并进一步裂解的反应。N_8 表示八碳环烷异构体,A_6 表示系统中所有副产物。反应网络的各相对速率系数为:$k_{12}=0.2800$, $k_{13}=0.2177$, $k_{14}=0.1531$, $k_{15}=0.0928$, $k_{21}=0.1689$, $k_{31}=0.3995$, $k_{41}=0.6269$, $k_{51}=0.1717$, $k_{34}=0.4483$, $k_{43}=1.000$, $k_{35}=0.0986$, $k_{53}=0.0993$, $k_{45}=0.7895$, $k_{54}=0.3565$, $k_{61}=0.6254$, $k_{62}=0.0265$, $k_{63}=0.0002$, $k_{64}=0.0146$, $k_{65}=0.0750$。设反应开始时只有 A_1,其初始浓度为 $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,计算不同反应时间各物质的浓度。

39. 480K 时,正己烷在 Pd-HM 沸石催化剂上的异构化共有五个异构体:正己烷(nH)、2-甲基戊烷(2-MP)、3-甲基戊烷(3-MP)、2,2-二甲基丁烷(2,2-DMB)和 2,3-二甲基丁烷(2,3-DMB)。五个异构体之间相互反应的网络表示如下:

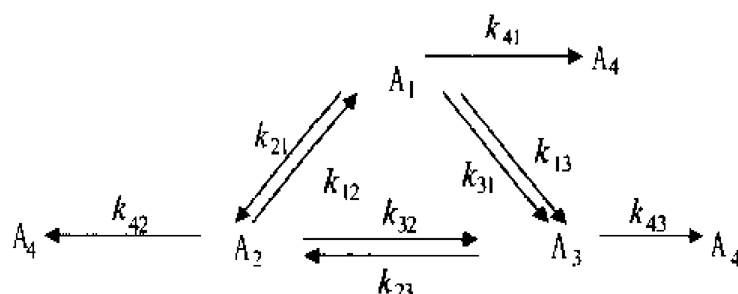


各个反应的动力学方程参数为:

速率系数	$\ln\{K_0\}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	速率系数	$\ln\{K_0\}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
k_{12}	44.0	192.1	k_{34}	40.6	170.4
k_{13}	41.0	181.7	k_{35}	15.5	82.9
k_{14}	39.1	185.4	k_{41}	38.0	174.6
k_{15}	41.1	199.7	k_{42}	31.0	135.2
k_{21}	37.9	164.9	k_{43}	31.4	136.0
k_{23}	33.4	136.5	k_{45}	36.1	162.8
k_{24}	39.4	174.1	k_{51}	45.9	213.9
k_{25}	49.6	229.4	k_{52}	47.8	215.6
k_{31}	38.9	168.3	k_{53}	42.3	192.6
k_{32}	32.1	128.5	k_{54}	30.9	138.1

设反应开始时只有 A_1，其初始浓度为 $1.00mol\cdot dm^{-3}$，计算不同反应时间各物质的浓度。

40. 正己烷(A_1)在 0.5% $Pt-Al_2O_3$ 重整催化剂、临氢 400℃下主要是铂起催化作用，产物有 2-甲基戊烷(A_2)和 3-甲基戊烷(A_3)，各异构体均能加氢裂解生成少量 $C_1 \sim C_5$ 烃质烷烃类(即加氢裂解产物，A_4)。其反应网络如下：



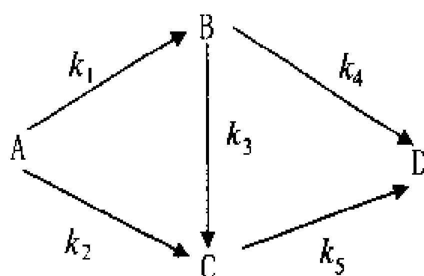
实验采用脉冲进样微型反应器系统，利用等值时间数据处理法获取反应体系中各动力学参数，反应系统各物质的初始浓度(A_0，质量分数)和其对应的产物浓度(A_t，质量分数)列于下表：

	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A_0	正己烷	99.22	0.08	0.19	26.78	71.63	26.98	67.93	0.58	0.00
	2-甲基戊烷	0.00	99.52	0.54	72.57	27.59	0.66	0.40	25.90	72.05
	3-甲基戊烷	0.00	0.30	99.27	0.33	0.17	71.48	31.12	73.52	27.95
	No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A_0	正己烷	51.11	50.07	0.55	74.36	16.78	14.11	12.33	64.23	24.56
	2-甲基戊烷	47.71	0.00	47.50	11.93	66.69	16.98	19.87	11.95	61.77
	3-甲基戊烷	0.00	49.29	51.23	13.10	16.28	68.58	66.35	23.01	13.51
	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A_t	正己烷	57.78	11.12	9.07	17.15	36.30	19.43	41.13	9.24	10.38
	2-甲基戊烷	13.78	47.77	20.64	29.50	23.38	20.04	16.77	28.85	40.37
	3-甲基戊烷	7.87	15.00	49.76	13.37	10.90	36.04	21.73	40.48	24.61
	No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A_t	正己烷	36.48	32.87	8.86	33.24	15.88	15.46	14.28	40.91	19.37
	2-甲基戊烷	35.78	15.86	35.42	19.70	34.31	24.80	26.09	19.87	41.72
	3-甲基戊烷	8.88	31.82	34.13	14.41	18.83	38.57	40.63	18.92	18.50

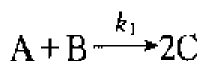
试采用等值时间数据处理法获取反应体系中各反应的动力学参数。

41. 棉籽油催化加氢的主要反应如下，其中 A——亚油酸，B——顺油酸，

C——异油酸，D——硬脂酸。上述各步反应均为一级反应，开始时体系中只有A，且 $c_{A0}=1.000\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，现由实验测得 $k_1=0.0133\mathrm{min^{-1}}$，$k_2=0.0108\mathrm{min^{-1}}$，$k_3=0.0024\mathrm{min^{-1}}$，$k_4=0.0024\mathrm{min^{-1}}$，$k_5=0.0080\mathrm{min^{-1}}$。设反应开始时只有A，其初始浓度为 $1.00\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，试计算反应进行0、20、40、60、80、100、150、200、300min时各物质的浓度。



42. 有一系统发生如下两个化学反应：



$$A+B\xrightarrow{k_1}2C$$



$$A+C\xrightarrow{k_2}D$$

已知以上反应的速率系数分别为0.10、0.050 $\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$，A、B两种物质的初浓度为0.9、0.3 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，试计算0～60s范围内不同反应时间各物质的浓度。

附　　录

附录 1　框图中符号说明

符　　号	意　　义
	开始、结束或返回框
	输入框
	循环输入框
	赋值或运算框
	循环赋值或运算框
	调用过程或函数框
	判断框
	打印框
	接点或连接框

附录 2　单元索引

本书涉及的计算已经编制为 7 个单元。它们分别为:定义单元、数学单元、数据库单元,第 1 ~4 章的单元。单元的名称如下:

unit Definition——常数,数组类型定义。

unit Maths——数值计算方法。

unit Basedata——物性数据库管理。

unit Chapter1——第一章的过程、函数。

unit Chapter2——第二章的过程、函数。

unit Chapter3——第三章的过程、函数。

unit Chapter4——第四章的过程、函数。

下面列出 7 个单元的有关内容。其中定义单元全部给出,其他单元仅给出了单元头,对具有明确物理意义的全程变量和单元变量,在它们的后面用注释加以说明,供使用者查阅。

1. 定义单元

```
unit Definition;
interface
const
  Rgas = 8.314510; {气体常数}
  TCzero = 273.15; {0℃相当的绝对温度}
  T298 = TCzero + 25; {25℃相当的绝对温度}
  PStandard = 0.1E6; {标准状态压力}
  Pstp = 1.01325E5; {标准大气压}
  Clight = 2.99792458E8; {真空中光速}
  HPlanck = 6.6260755E-34; {普朗克常数}
  KBoltzman = 1.380658E-23; {玻耳兹曼常数}
  MuAtomic = 1.6605402E-27; {原子质量常数}
  NAvogadro = 6.0221367E23; {阿伏伽德罗常数}
  MaxM = 16;
  MaxN = 80;
type
  String2 = string[2];
  String20 = string[20];
  Array03 = array [0..3] of Real;
  ArrayM = array [0..MaxM] of Real;
  ArrayMM = array [0..MaxM, 0..MaxM] of Real;
```

```
  ArrayN = array [1..MaxN] of Real;
  ArrayNM = array [1..MaxN, 1..MaxM] of Real;
  ArrayMN = array [1..MaxM, 1..MaxN] of Real;
implementation
end{Definition}.
```

2. 数值计算单元

```
unit Maths;
interface
uses Definition;
type
  TFx = function (X: Real): Real;
  TFxy = function (N, L: Byte; var X, Y: ArrayN; var Z: ArrayM; var F: ArrayN): Real;
  TdFdZ = procedure(N, L: Byte; var X, Y: ArrayN; var Z: ArrayM; var dF: ArrayNM);
  TdYdX = function (X, Y: Real): Real;
  TMdYdX = procedure(M: Byte; var Y, dY: ArrayM);

procedure SwapR(var a, b: Real);
procedure SwapS(var a, b: String20);
function Cg(Num: Real; Zhisu: Integer): Real;
function Cf(Num: Real; Zhisu: Real): Real;
function Lg(X: Real): Real;
function Sinh(X: Real): Real;
function Cosh(X: Real): Real;
function Coth(X: Real): Real;
procedure Gs(M: Byte; var S: ArrayMM; var A: ArrayM; I: Byte);
procedure Linear(N: Byte; var AX, AY: ArrayN; var Intercept, Slope, Rxy: Real);
procedure MLinear(M, N: Byte; var AX: ArrayMN; var AY: ArrayN; var B: ArrayM;
                  var BY, Ei: ArrayN; var U, Q, S, F, R: Real);
procedure SMLinear(M, N: Byte; var AX: ArrayMN; var AY: ArrayN; F0: Real;
              var B, Ri, Ti: ArrayM; var BY, Ei: ArrayN; var U, Q, S, F, R: Real);
procedure Parabola(H0, Eps: Real; var X, F: Real; Fx: TFx);
procedure Mlsq(N, M: Byte; var X, Y: ArrayN; var A: ArrayM);
procedure Lsq(N, L: Byte; X, Y: ArrayN; var Z: ArrayM; Fxy: TFxy; dFdZ: TdFdZ;
                var S: Real);
procedure INV(N: Byte; var A: ArrayMM);
procedure ANINV(N: Byte; var A: ArrayMM);
```

```
procedure JACOBI(N: Byte; var A, X: ArrayMM; var D: ArrayM);
procedure POWER(N, Nc: Byte; var A, X: ArrayMM; var D: ArrayM; Eps: Real);
procedure RK1(H: Real; var X, Y: Real; F: TdYdX);
procedure MRK(M: Byte; H: Real; var Y, dY, B: ArrayM; IsFirst: Boolean; F: TMdYdX);
procedure Simp(a, b, Eps: Real; var Si: Real; F: TFx);
function LnGam(X: Real): Real;
function Erf(X: Real): Real;
```

3. 数据库单元

```
unit Basedata;
interface
uses Definition;
const
  MaxXi = 14;
  MaxDCp = 7;
  MaxDG = 11;
  NJoback = 41;
  NUnifac = 46;
type
  IArrayM = array [1..MaxM] of Byte;
  IArrayN = array [1..MaxN] of Byte;
  IArrayMM = array [1..MaxM, 1..MaxM] of Byte;
  IArrayM2 = array [1..MaxM, 1..2] of Byte;
  ArrayXi = array [1..MaxXi] of Real;
  ArrayDCp = array [1..MaxDCp] of Real;
  ArrayDG = array [1..MaxDG] of Real;
  O2 = string[2];
  O3 = string[3];
  O5 = string[5];
  O8 = string[8];
  O10 = string[10];
  O12 = string[12];
  O17 = string[17];
  O26 = string[26];
  O100 = string[100];
  SArrayN12 = array [1..MaxN] of O12;
  SArrayN26 = array [1..MaxN] of O26;
```

```
CAnt = record
  A, B, C, Tmin, Tmax: Real;
end;
CPvap = record
  Equa: Integer;
  A, B, C, D: Real;
  Tmin, Tmax: O5;
end;
CDataBank = record
  ID: Integer;
  Formula: O12;
  Name, CName: O26;
  Mw, Tb, Tf, Tc, Pc, Vc, Zc, W: Real;
  Cp: Array03;
  Ant: CAnt;
  Pvap: CPvap;
  Lden: Real;{液体密度}
  Hfl, Gfl, S0: Real;{分别表示液态生成焓、生成吉氏函数、熵}
  Hfg, Gfg, S0g: Real;{分别表示气态生成焓、生成吉氏函数、熵}
  Hcs, Hcl, Hcg, Hv: Real;{固态、液态、气态物质的燃烧焓,蒸发焓}
end;
CProperty = record
  ID: Byte;
  Name, CName: O26;
  Symbol: O10;
  Tb, Tf, Vm, Tc, Pc, W, Hf, Gf, S0, Hv, St: Real; {分别表示沸点、熔点、摩尔体积、
   临界温度、临界压力、偏心因子、生成焓、生成吉氏函数、标准熵、蒸发焓、表面张力}
end;
CXi = record
  ID, Nc: Byte;
  Name, CName: O26;
  Symbol: O10;
  W: Word;
  P3: Byte;
  X: ArrayXi;
end;
CJoback = record
```

```
    Name: O5;
    Kind, Sub: O8;
    Na: Byte;
    Mw, DTc, DPc, DVc, DTb, DTf, DHf, DGf: Real;
    DCp: Array03;
  end;
  CMemo - record
    Code: O3;
    Memo: O100;
  end;
  CBenson = record
    Name: O26;
    Kind: Byte;
    Sub: O2;
    DHf, DS0: Real;
    DCp: ArrayDCp;
    TMemo, DMemo, EMemo, VMemo: O3;
  end;
  CRQ = record
    IDGP: Byte;
    GNAME, GNAME0: O10;
    Rk, Qk, M: Real;
  end;
  CStatist = record
    Formula: O12;
    Name, CName: O26;
    DG: ArrayDG;
    H0: Real;
  end;
  BaseProperties = set of (bpMw, bpTb, bpTf, bpTc, bpPc, bpVc, bpZc, bpW,
              bpCp, bpAnt, bpPv, bpLd, bpHfl, bpGfl, bpS0l, bpHfg, bpGfg, bpS0g,
              bpHcs, bpHcl, bpHcg, bpHv, bpAll);
  AlkaneProperties = set of (apTb, apTf, apVm, apTc, apPc, apW, apHf, apGf, apS0,
                             apHv, apSt, apAll);
  GroupProperties = set of (jpTc, jpPc, jpVc, jpTb, jpTf, jpHf, jpGf, jpHv, jpCp, jpAll);
  BensonProperties = set of (bsHf, bsS0, bsCp, bsAll);
const
```

```
  OXi: array [0..MaxXi+2] of string[4] = ('Nc', 'X0', 'X1', 'X2', 'X3p', 'X3c',
          'X4p', 'X4c', 'X4cp', 'X5p', 'X5c', 'X5cp', 'X6p', 'X6c', 'X6cp', 'W', 'P3');
  TDcp: ArrayDCp = (300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500);

procedure GetDataBank(Index: Byte; JP: BaseProperties; var AName: O26; var Mw, Tb, Tf,
          Tc, Pc, Vc, Zc, W, Ld, Hfl, Gfl, S0l, Hfg,Gfg, S0g, Hcs, Hcl, Hcg, Hv: Real;
          var Cp: Array03; var Ant: CAnt; var Pvap: CPvap);
procedure PrintDataBank(N: Byte; var AN: IArrayN; Auto: Boolean; AText: string);
procedure GetProperty(Index: Byte; JP: AlkaneProperties; var AName: O26;
                      var Tb, Tf, Vm, Tc, Pc, W, Hf, Gf, S0, Hv, St: Real);
procedure PrintProperty(AText: string);
procedure GetXi(M, N: Byte; var AM: IArrayM; var AN: IArrayN;
                var Name: SArrayN26; var Symbol: SArrayN12; var AXi: ArrayMN);
procedure PrintXi(M, N: Byte; var AM: IArrayM; var AN: IArrayN; Auto: Boolean;
                  AText: string);
procedure GetJoback(M: Byte; var IKG: IArrayM2; GP: GroupProperties;
                    var Tc, Pc, Vc, Tb, Tf, Hf, Gf: Real; var Cp0: Array03);
procedure PrintJoback(AText: string);
procedure GetGroup(Index: Byte; FileName: string; var M: Byte; var IKG: IArrayM2);
procedure PrintGroup(AText: string);
procedure GetBenson(M: Byte; var IKG: IArrayM2; GP: BensonProperties;
                    var Hf, DS 0: Real; var Cp0: ArrayDCp);
procedure PrintBenson(AText: string);
procedure GetBsGroup(Index: Byte; FileName: string; var M: Byte;
                     var IKG: IArrayM2; var Sigmaext, Sigmaint, Eta: Word);
procedure PrintBsGroup(AText: string);
procedure PrintUnifacRQ(NG: Byte; var AN: IArrayN; Auto: Boolean; AText: string);
procedure PrintUnifacA (NG: Byte; var AN: IArrayN; Auto: Boolean; AText: string);
procedure GetUnifac(ANG, ANK: Byte; var AING: IArrayM; var AIKG: IArrayMM);
procedure Gcom(var X: ArrayM; var GAC: ArrayM);
procedure Gres(T: Real; var GAR: ArrayM);
procedure GetStatist(Index: Byte; var AName: O26; var DG: ArrayDG; var H0: Real);
procedure PrintStatist(AText: string);
implementation
var
  NK, NG: Byte; {分别为溶液中组分数与基团种数}
  ING: IArrayM; {基团序号}
```

```
  IKG: IArrayMM; {各组分中各种基团的基团数目}
  A: ArrayMM; {Unifac 基团间的相互作用能量参数 amn}
  TH: ArrayMM;
  R, Q: ArrayM; {Unifac 基团体积参数 Rk、基团面积参数 Qk}
  UR, UQ: ArrayM; {物质的体积参数 ri、物质的面积参数 qi}
  UL: ArrayM;
```

4. 第1章

```
unit Chapter1;
interface
uses Definition;
type
  Array01 = array [0..1] of Real;
  Array02 = array [0..2] of Real;
  ArrayM3 = array [1..MaxM, 0..3] of Real;
  SEType = (seVDW, seRK, seSV, sePR, sePT, seLK); {状态方程的类型,分别表示范德
      华方程、RK 方程、Soave 方程、Peng-Robinson 方程、PT 方程、LK 方程}
  PSType = (psGas, psLiquid); {流体的相态,分别为气态和液态}
  TFTypes = set of (tfU, tfH, tfS, tfA, tfG, tfPh, tfAll); {热力学函数的类型,分别表示热力
          学能、焓、熵、亥氏函数、吉氏函数、逸度因子、全部}
const
  LK_W = 0.3978; {LK 方程中基准流体的偏心因子}
  LK_Ps0: Array03 = (5.92714, 6.09648, 1.28862, 0.169347);
                                      {LK 对比蒸气压方程中简单流体的方程系数}
  LK_Ps1: Array03 = (15.2518, 15.6875, 13.4721, 0.43577);
                                      {LK 对比蒸气压方程中基准流体的方程系数}
var
  Tc, Pc, W, S0: Real; {临界温度、临界压力、偏心因子、298.15K 时的标准摩尔熵}
  Tci, Pci, Wi, S0i: ArrayM; {各组分的临界温度、临界压力、偏心因子、298.15K 时的标准摩
尔熵}
  Cp0: Array03; {气体的标准摩尔定压热容方程系数}
  Cp0i: ArrayM3; {各组分的气体标准摩尔定压热容方程系数}
  Ac, Bc: Real; {立方型方程的状态方程参数}
  Kij: ArrayMM; {状态方程的相互作用参数}

procedure VDW(Md: Byte; T, P: Real; var a1, a2, a3: Real);
procedure RK (Md: Byte; T, P: Real; var a1, a2, a3: Real);
```

```
procedure Root(a1, a2, a3: Real; var Zi: Array02; var Z, Dt: Real);
procedure Newton(a1, a2, a3, Eps: Real; var Z: Real);
procedure Cut(a1, a2, a3, Eps: Real; var Z: Real);
procedure LK(Md: Byte; Tr, Pr: Real; var State: PSType; var LK_Z: Array01);
procedure PLK(Vm, T, Eps: Real; var P, Z: Real);
procedure TLK(Vm, P, Eps: Real; var T, Z: Real);
procedure Am (M: Byte; T, P: Real; var Y: ArrayM; var Zm: Real);
procedure Dm (M: Byte; T, P: Real; var Y: ArrayM; var Zm: Real);
procedure Kay(M: Byte; T, P: Real; var Y: ArrayM; var Zm: Real);
procedure RKm(Md, M: Byte; T, P: Real; var Y: ArrayM; var Zm: Real; var Ai, Bi: ArrayM);
procedure LKm(Md, M: Byte; T, P: Real; var Y: ArrayM; var Zm: Real; var LK_Z: Array01);
procedure DepVDW(TFun: TFTypes; T, P, Z: Real; var Um, Hm, Sm, Am, Gm, Phi: Real);
procedure DepRK (TFun: TFTypes; T, P, Z: Real; var Um, Hm, Sm, Am, Gm, Phi: Real);
procedure Dep_LK(TFun: TFTypes; Tr, Pr: Real;
                 var LK_Z, LK_U, LK_H, LK_S, LK_A, LK_G, LK_Ph: Array01);
procedure DepLK (TFun: TFTypes; Tr, Pr: Real; var LK_Z: Array01;
                 var Um, Hm, Sm, Am, Gm, Phi: Real; var LK_Ph: Array01);
procedure Delta (TFun: TFTypes; var Ti, Ui, Hi, Si, Ai, Gi: Array01;
                 var Um, Hm, Sm, Am, Gm: Real);
procedure MDelta(TFun: TFTypes; M: Byte; var Y: ArrayM;
                 var Ti, Ui, Hi, Si, Ai, Gi: Array01; var Um, Hm, Sm, Am, Gm: Real);
procedure PhiRK(M: Byte; Zm: Real; var Ai, Bi, Phi: ArrayM);
procedure PhiLK(M: Byte; Tr, Pr, Zm: Real; var LK_Z: Array01; var Y, Phi: ArrayM);
function FPmi(M: Byte; var a:ArrayM; X: Real; var Mi1, Mi2: Real): Real;
function FPdmi(M: Byte; var a:ArrayM; Ma, Mb, X: Real; var Mi1, Mi2: Real): Real;
procedure Pmi (N, M: Byte; var Xe, Ye, Yc, Mi1, Mi2: ArrayN; var a: ArrayM;
               var Rms: Real);
procedure Pdmi(N, M: Byte; var Xe, Ye, Yc, Mi1, Mi2: ArrayN; Ma, Mb: Real;
               var a: ArrayM; var Rms: Real);
implementation

{$IFDEF WINDOWS}
uses WinCrt, Maths;
{$ELSE}
uses Crt, Maths;
{$ENDIF}
{以上五行说明本软件在 Windows 条件下和 DOS 条件下都能使用,为了避免重复,以下各单元
```

的这部分内容被删去}

```
type
  Array12 = array [0..1, 1..2] of Real;
  Array14 = array [0..1, 1..4] of Real;
const
  LK_b: Array14 = ((0.1181193, 0.265728, 0.154790, 0.030323),
                   (0.2026579, 0.331511, 0.027655, 0.203488));
        {LK 方程中简单流体、基准流体的方程参数,b1~b4}
  LK_c: Array14 = ((0.0236744, 0.0186984, 0.0, 0.042724),
                   (0.0313385, 0.0503618, 0.016901, 0.041577));
        {LK 方程中简单流体、基准流体的方程参数,c1~c4}
  LK_d: Array12 = ((0.155488E-4, 0.623689E-4), (0.48736E-4, 0.740336E-5));
        {LK 方程中简单流体、基准流体的方程参数,d1~d2}
  LK_Bet: Array01 = (0.65392, 1.226);
        {LK 方程中简单流体、基准流体的方程参数,β}
  LK_Gamma: Array01 = (0.060167, 0.03754);
        {LK 方程中简单流体、基准流体的方程参数,γ}
var
  Aa, Bb: Real;{立方型方程的 A、B}
  Rt1, Rt2, Rt25: Real;{立方型方程的 RT、RT^2、RT^2.5},
  Vc, Zc, LK_Pvap: Real;{临界体积、临界压缩因子、LK 蒸气压方程中简单流体的对比蒸气
压}
  R2, R3, R4, R5: Array01;{LK 方程中简单流体、基准流体与温度有关的变量 R2~R5}
  Vcij, Tcij: ArrayMM;{相互作用临界体积,相互作用临界温度}
```

5. 第2章

```
unit Chapter2;
interface
uses Definition, Chapter1;
type
  PEType = (peBT, peDT, peBP, peDP, peFT, peFQ, peAZ);{气液平衡的计算类型}
  GEType = (geID, geVL, geMG, geWS, geNRTL, geUQ, geUF);{活度因子关联式的类型}
var
  Antaa, Antba, Antca, Antab, Antbb, Antcb:Real;{组分 A、B 的安托因常数}
  Pa0, Pb0: Real; {组分 A、B 的蒸气压}
  Pvapa, Pvapb, Pvapc: ArrayM; {各组分的安托因常数}
```

```
  SEqua: SEType; {状态方程类型}
  GEqua: GEType; {活度因子关联式类型}
procedure Antoine(N: Byte; var T, P: ArrayN; H0, Eps: Real; var a, b, c: Real);
function FPvap(C: Real): Real;
procedure Vaptp(a, b, c: Real; var T, P: Real);
procedure Vaphs(b, c, T, P: Real; var dH, dS: Real);
procedure Vamd(T, dP, Eps: Real; var P: Real; var Vi: Array01);
procedure Itmd(T, dP, Eps: Real; var P: Real; var Vi: Array01);
function Vap_LK(T: Real): Real;
procedure Isbp_T(M: Byte; P: Real; var X, Y: ArrayM; var T: Real; Eps: Real);
procedure Isdp_T(M: Byte; P: Real; var X, Y: ArrayM; var T: Real; Eps: Real);
procedure Is_Flash(M: Byte; T, P: Real; var Z, X, Y: ArrayM; var Alf: Real; Eps: Real);
procedure Pvap2(T: Real);
procedure Pmd(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; var a, b: Real; IsConstT: Boolean);
procedure Gmd(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; var a, b: Real; IsConstT: Boolean);
function FQ(N, L: Byte; var Xe, Qe: ArrayN; var Z: ArrayM; var F: ArrayN): Real;
procedure FDQ(N, L: Byte; var Xe, Qe: ArrayN; var Z: ArrayM; var dF: ArrayNM);
procedure Sqmd(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; var a, b: Real; IsConstT: Boolean);
procedure Gamma_2(a, b, Xa, Xb: Real; var Ga, Gb: Real);
procedure Rsbp_T(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; a, b, Eps: Real;
                 var Tc, Yc, dT, dY: ArrayN; var ST, SY: Real);
procedure Rsdp_T(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; a, b, Eps: Real;
                 var Xc, Tc, dX, dT: ArrayN; var SX, ST: Real);
procedure Newtons(VLE: PEType; a, b: Real; var X, T, P, Y: Real; Eps: Real);
procedure Rsbpep(a, b: Real; var X, T, P, Y: Real);
procedure Rsdpep(a, b: Real; var X, T, P, Y: Real; Eps: Real);
procedure Rsbp_P(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; a, b: Real;
                 var Pc, Yc, dP, dY: ArrayN; var SP, SY: Real);
procedure Rsdp_P(N: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye: ArrayN; a, b, Eps: Real;
                 var Xc, Pc, dX, dP: ArrayN; var SX, SP: Real);
procedure Rs_Flash(T, P, Z: Real; var X, Y, Alf: Real; a, b, Eps: Real);
function Azet(a, b, T, Eps: Real; var Xaze, Paze: Real): Boolean;
function Azep(a, b, P, Eps: Real; var Xaze, Taze: Real): Boolean;
function FdYdX(X, Y: Real): Real;
procedure Xtpy(N, M: Byte; var Xe, Pe, Yc, Pc: ArrayN; var RmsP: Real);
procedure TestdY(N, M: Byte; var Xe, Te, Pe, Ye, Yc, dY: ArrayN;
                 var TestResult: Byte; var RmsdY, MaxdY: Real);
```

```
procedure Wilson_2(Xa, Xb, VLa, VLb, T, lam12, lam21: Real; var Ga, Gb: Real);
procedure NRTL_2(Xa, Xb, T, Deltag12, Deltag21, Alpha: Real; var Ga, Gb: Real);
procedure Uniquac_2(Xa, Xb, ra, rb, qa, qb, T, Deltau12, Deltau21: Real; var Ga, Gb: Real);
procedure Wilson(M: Byte; var X, VL: ArrayM; T: Real; var lam: ArrayMM;
                 var Ga: ArrayM);
procedure NRTL(M: Byte; var X: ArrayM; T: Real; var Deltag, Alpha: ArrayMM;
               var Ga: ArrayM);
procedure Uniquac(M: Byte; var X, r, q: ArrayM; T: Real; var Deltau: ArrayMM;
                  var Ga: ArrayM);
procedure UGamma_2(Xa, Xb, T: Real; var Ga, Gb: Real);
procedure UGamma(M: Byte; T: Real; var X, Ga: ArrayM);
procedure MNewtons(Vle: PEType; M: Byte; P: Real; var T: Real; var X, Y: ArrayM;
                   Eps: Real);
procedure Us_Flash(M: Byte; T, P: Real; var Z, X, Y: ArrayM; var Alf: Real; Eps: Real);
{function Rsbpeq(a, b: Real; var X, T, P, Y: Real): Real;
function Rsdpeq(a, b: Real; var X, T, P, Y: Real): Real;
function FP(M: Byte; var a: ArrayM; X: Real): Real;
function dPdX(M: Byte; var a: ArrayM; X: Real): Real;
function dPdX2(M: Byte; var a: ArrayM; X: Real): Real;
procedure Integral(Jb, Je, Js: Integer; var Y: Real);
function Usbpeq(M: Byte; P, T: Real; var X, Y: ArrayM): Real;
function Usdpeq(M: Byte; P, T: Real; var X, Y: ArrayM): Real;}, {过程内部函数及过程}
implementation
var
  Anta, Antb, Antc: Real;{安托因常数}
  dYdX0: Real;{微分方程初值条件的 dy1/dx1 值}
  Mpofx: Byte;{二元系 p-x1 多项式的最高幂指数}
  NPvap: Byte;{温度-蒸气压的实验数据(p*-T)的组数}
  Apofx: ArrayM;{p-x1 多项式的系数}
  TPvap, LnPvap: ArrayN;{p*-T 数据中的温度值和蒸气压的自然对数值}
  IsdYdX0: Boolean;{求解微分方程时选用初值的控制参数}
```

6. 第3章

```
unit Chapter3;
interface
uses Definition;
type
```

```
  String80 = String[80];
  ArrayM3 = array [1..MaxM, 0..3] of Real;
  SArrayM2 = array [1..MaxM] of String2;
  SArrayM = array [0..MaxM] of String20;
  SArrayR = array [1..MaxM] of String80;
  BArrayMM = array [1..MaxM, 1..MaxM] of Byte;
  GHType = (ghK, ghM, ghH, ghG); {热性质数据类型}
var
  Element: SArrayM2; {元素符号}
  Formula: SArrayM; {物质分子式}
  Cp0i: ArrayM3; {气体标准摩尔定压热容方程系数}
  Gfi, Hfi, S0i, H0k: ArrayM; {分别表示物质的标准摩尔生成吉氏函数、298.15K 时的
                    标准摩尔生成焓和标准摩尔熵，0K 时物质的标准摩尔生成焓}
procedure Rn(N: Byte; var M, Rm: Byte; var Nur, Nu: ArrayMM);
procedure Cn(N, M, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM);
procedure Hrn(N: Byte; var M, Rm: Byte; var H: BArrayMM; var Nu: ArrayMM);
procedure PReaction(N: Byte; var Nu: ArrayM; var PrnFile: Text);
procedure ReactionM(N, M: Byte; var Nu: ArrayMM; var Reaction: SArrayR);
procedure PReactionM(N, M: Byte; var Nu: ArrayMM; var PrnFile: Text);
procedure PElement(N, M: Byte; var H: BArrayMM; var PrnFile: Text);
procedure Hk1(N: Byte; var Nu: ArrayM; T: Real; var K0: Real);
procedure Hkm(N, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM; T: Real; var K0i: ArrayM);
procedure Hmu(N: Byte; T: Real; var Mu: ArrayM);
procedure MK1(N: Byte; var Nu: ArrayM; T: Real; var K0: Real);
procedure MKm(N, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM; T: Real; var K0i: ArrayM);
procedure SetTGH(N, M: Byte; var Ti: ArrayM; var Gh: ArrayMM);
procedure Gk1(N: Byte; var Nu: ArrayM; T: Real; var K0: Real);
procedure Gkm(N, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM; T: Real; var K0i: ArrayM);
procedure Gmu(N: Byte; T: Real; var Mu: ArrayM);
procedure Cre1(N: Byte; var Nu, N0: ArrayM; T, P: Real; GH: GHType;
        var K0, Xi, Nt: Real; var Ni, Y: ArrayM; HaveInert: Boolean; NInert: Byte);
procedure Creq1(N: Byte; var Nu, N0: ArrayM; Ts, P: Real;
        var Te, K0, Xi, Nt: Real; var Ni, Y: ArrayM; HaveInert: Boolean; NInert: Byte);
procedure Cren(N, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM; var N0: ArrayM; T, P: Real;
        IsXiAuto: Boolean; GH: GHType; var K0i, Xi: ArrayM; var Nt: Real;
        var Ni, Y: ArrayM; HaveInert: Boolean; NInert: Byte);
procedure Creh(N, M: Byte; var H: BArrayMM; var N0: ArrayM; T, P: Real;
```

```
               IsYAuto: Boolean; GH: GHType; var Nt: Real; var Ni, Y: ArrayM);
{procedure Shift(N: Byte; var Rm: Byte; var Nur: ArrayMM);
function StrLenMax(N: Byte; var Formula: SArrayM): Byte;
function FormulaToStr(Mj, Ms: Byte; var Formula: String20): String20;
procedure StrReactant(Rm: Byte; var SReact: SArrayR);
procedure Pn(N, M, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM);
procedure Fhs(T1, T2: Real; var dCp: Array03; var H, S: Real);
procedure Fhsa(I: Byte; var dCp: ArrayM3; T1, T2: Real; var H, S: Real);
procedure Hkq(N: Byte; var Nu: ArrayM; T: Real; var K0, dH: Real);
procedure Gk(N: Byte; T: Real; var G: ArrayM);
procedure Cre1eq(N: Byte; var Nu, N0: ArrayM; Nt0, K0: Real; var Xi: Real;
                var Ni: ArrayM; var F, Nt: Real);
procedure Creq1eq(N: Byte; var N0, Nu: ArrayM; var NCp: Array03;
                 Nt0, T: Real; var Ni: ArrayM; var Xi, K0, dH, F, Nt: Real);
procedure Cren0(N, Rm: Byte; var Xi: ArrayM; var N0, Ni: ArrayM; var Nu: ArrayMM;
               var Nt: Real);
procedure Creneq(N, Rm: Byte; var Nu: ArrayMM; var Ni: ArrayM;
                var Xi, c: ArrayM; var Nt: Real);
procedure Creh0(N, M: Byte; var H, Q: ArrayMM; var Y, N0, c: ArrayM;
               var La, bi, d: ArrayM; var bt: Real);
procedure Creheq(N, M: Byte; bt: Real; var H, Q: ArrayMM;
                var D, bi, La: ArrayM; var Y, Ni: ArrayM; var Nt: Real);}
implementation
const
  Eps = 1E-6;{迭代精度}
  Addition = '+';{化学反应式中的'+'号}
  Equal = '='; {化学反应式中的'='号}
  Space = ' '; {化学反应式中的空格字符}
  Break = '--------------------------------------------------------------------'; {字符串'-------'}
var
  Mtgh: Byte;{标准摩尔吉布斯自由能函数数据的点数}
  Tgh: ArrayM;{标准摩尔吉布斯自由能函数数据的温度}
  Ghi: ArrayMM;{标准摩尔吉布斯自由能函数数据的函数值}
```

7. 第4章

```
unit Chapter4;
interface
```

```
uses Definition, Maths;
type
  KDType=(kdCa, kdL);{动力学数据类型,物质A的浓度及反应系统的物理量}
var
  Nua, Nub, Nuc, Nud: Real; {反应方程式中,反应物A、B、C、D的化学计量系数}
  Na, Nb, Nc: Real;{速率方程式中各物质的反应分级数}
const
  Ov: array[0..9] of String20=('Opposing reaction', 'A<=>C', '2A <=>C',
       'A<=>2C', '2A <=>2C', 'A<=>C+D', 'A+B<=>C', '2A <=>C+D',
       'A+B<=>2C', 'A+B<=>C+D');{九种类型的对峙反应方程式}
  v1v: array[1..9] of String[7]=('*Ca-', '*Ca^2-', '*Ca-', '*Ca^2-', '*Ca-',
       '*Ca*Cb  ', '*Ca^2  ', '*Ca*Cb-', '*Ca*Cb-');{表示浓度的字符串}
  v2v: array[1..9] of String[7]=('*Cc', '*Cc', '*Cc^2', '*Cc^2', '*Cc*Cd',
       '*Cc', '*Cc*Cd', '*Cc^2', '*Cc*Cd'); {表示浓度的字符串}

procedure Ck0(N: Byte; Kd: KDType; var Time, Cai, L: ArrayN; Le: Real);
procedure Ckim(N: Byte; var Time, Cai: ArrayN; var Mreactant, Model: Byte;
                var Ka: Real; var Kai: ArrayN);
procedure Ckdm(N: Byte; var Time, Cai: ArrayN; var Mreactant, Model: Byte;
                var Ka: Real; var Kai: ArrayN);
procedure Experience(M, N: Byte; var Pi: ArrayMN; var Vi: ArrayN; var Ai: ArrayM);
procedure Ck1(Ic, Mreactant, Model: Byte; Ka: Real;
                var Time, Ca, Cb, Cc, Va, Vb, Vc: Real);
procedure Cko0(N: Byte; Kd: KDType; var Time, Cai, L: ArrayN; Caeq, Leq: Real);
procedure Cko(N: Byte; var Time, Cai: ArrayN; var Model: Byte;
                var K1, K2: Real);
procedure Ck2(Ic, Model: Byte; K1, K2: Real; var Time, Va: Real; var Cai: ArrayM);
procedure Ckot(Alpha, P, Ea1, Ea2, a, b: Real; var Ca: ArrayM; Ninert: Real;
                var Te, Tm: Real);
procedure Ckp0(var M: Byte; var Cai: ArrayN; var Cp: ArrayMN);
procedure Ckp(M, N: Byte; Ka: Real; var Cai: ArrayN; var Cp: ArrayMN; var Ki: ArrayM);
procedure Ck3(M: Byte; Ca, Ka, Va: Real; var Ki: ArrayM; var Alpha: Real;
                var Sf, Fi, Cpc, Vp: ArrayM);
procedure Ckc1(Ic: Byte; K1, K2, C0: Real;
                var Time, Ca, Cb, Cc, Alpha, Fb, Fc, Va, Vb, Vc: Real);
function FCa(X: Real): Real;
procedure Ckc2(Ic: Byte; K1, K2, C0a, C0b: Real;
```

```
                var Time, Ca, Cb, Cc, Cd, Alpha, Fc, Fd, Va, Vb, Vc, Vd: Real);
procedure LCk0(M: Byte; var Ka: ArrayMM; var D: ArrayM; var X, X1: ArrayMM);
procedure LCk(M, N: Byte; var D: ArrayM; var X, X1: ArrayMM;
                var C0: ArrayM; var Time: ArrayN; var C: ArrayMN);
procedure LCkParameter(M, N: Byte; Time: Real; var Ca0, Cat: ArrayMN;
                      var Ka: ArrayMM);
procedure CustR0(M, R: Byte; var Nu, A: ArrayMM);
procedure CustR1(M, R: Byte; var A: ArrayMM; var C0, CustC0: ArrayM);
procedure CustRate(M, R: Byte; var Nu, A: ArrayMM; var CustC0, Ki, C, V: ArrayM);
procedure CustR(M, R: Byte; var A: ArrayMM; var C0, CustC0: ArrayM;
                Timeb, Timee, dTime: Real; var N: Byte; var Time: ArrayN;
                var C, V: ArrayMN; F: TMdYdX);
implementation
var
  M1, M2, M3, Mb: Real;{表 4-1 和表 4-2 中的常数 M1、M2、M3、Mb}
  Mc: Real;{Mc = M2/Nua}
  Ca, Cb, Cc, Cd: Real;{物质 A、B、C、D 的浓度}
  Ca0, Cb0, Cc0, Cd0: Real; {物质 A、B、C、D 的初浓度}
  Cae: Real; {t = ∞时的浓度;对峙反应的平衡浓度}
  Can: Real; {物质 A 的浓度数据中最后一点数据}
  Kapr: Real;{式(4.15)中的 K}
  Kratio: Real;{二级连串反应中 K = k2/k1}
  Delta Real; {式(4.81)表示的 δ}
  Delta1, Delta2: Real; {中间变量}
  Xaeq: Real;{平衡转化率}
  Cp0: ArrayM; {同级平行反应中各产物的初浓度}
const Eps = 1E-4;{精度控制}
```

附录3 主要过程、函数索引

1. 数值计算方法

表中凡有类型说明的为函数,例如 Erf:Real 为函数,下同。

2. 数据库管理

续表

过程、函数名	功 能	页号
GetGroup	从数据库中读入物质的 Joback(或 UNIFAC)基团信息	8
GetBenson	从数据库中读入本森法的基团的值,计算有关性质	11
GetBsGroup	从数据库中读入物质的本森基团信息	11
GetUnifac	从数据库中读入 UNIFAC 法的基团的值并计算有关参数	168
Gcom	UNIFAC 法计算组分的组合活度因子	169
Gres	UNIFAC 法计算组分的剩余活度因子	169

3. 第1章

过程、函数名	功 能	框图号	页号
VDW	计算范德华方程压缩因子三次方程的系数	1-3	25
RK	计算 RK 方程压缩因子三次方程的系数	1-3	25
Newton	牛顿法求解立方型方程的气相 Z、V	1-4	26
Cut	弦切法求解立方型方程的气相 Z、V	1-5	27
Root	用解析法求解立方型方程的 Z、V	1-7	30
LK	用 LK 方程求解流体的 Z、V	1-9	36
PLK	弦切法求解 LK 方程的 p	1-10	38
TLK	弦切法求解 LK 方程的 T	1-11	38
Am	应用分容定律计算气体混合物的 Z、V	1-13	41
Dm	应用分压定律计算气体混合物的 Z、V	1-14	43
Kay	用 Kay 规则计算气体混合物的 Z、V	1-15	44
RKm	应用 RK 方程计算气体混合物的 Z、V	1-17	46
LKm	应用 LK 方程计算气体混合物的 Z、V	1-18	47
DepVDW	计算范德华方程偏离函数	1-20	53
DepRK	计算 RK 方程偏离函数	1-21	53
DepLK	计算 LK 方程偏离函数	1-23	56
Delta	计算温度变化时热力学函数的增值	1-25	60
MDelta	计算温度变化时混合物热力学函数的增值	1-29	66
PhiRK	用 RK 方程计算混合物中各组分的逸度系数	1-31	69
PhiLK	用 LK 方程计算混合物中各组分的逸度系数	1-33	72
Pmi	由总体摩尔量计算偏摩尔性质	1-34	77
FPmi: Real;	计算总体摩尔量及各组分的偏摩尔性质	1-35	77
Pdmi	由混合摩尔量计算偏摩尔性质	1-36	80
FPdmi: Real;	计算混合摩尔量及各组分的偏摩尔性质	1-37	80

4. 第2章

续表

过程、函数名	功　能	框图号	页号
Wilson _ 2	威尔逊方程计算二元系组分的活度因子		160
Wilson	威尔逊方程计算多元系组分的活度因子		161
NRTL _ 2	NRTL 方程计算二元系组分的活度因子		162
NRTL	NRTL 方程计算多元系组分的活度因子		162
Uniquac _ 2	UNIQUAC 方程计算二元系组分的活度因子		164
Uniquac	UNIQUAC 方程计算多元系组分的活度因子		165
UGamma _ 2	UNIFAC 法计算二元系组分的活度因子	2-45	170
UGamma	UNIFAC 法计算多元系组分的活度因子	2-46	170
(Usbpeq: Real;)	UNIFAC 法计算泡点方程的函数值	2-47	172
MNewtons	修正的牛顿迭代法求解多元溶液泡点或露点温度	2-48	172
(Usdpeq: Real;)	UNIFAC 法计算露点方程的函数值	2-49	173
Us _ Flash	UNIFAC 法闪蒸计算	2-50	175

表中(　)内的过程或函数,仅限本单元内使用,下同。

5. 第3章

过程、函数名	功　能	框图号	页号
Rn	由化学计量系数矩阵确定线性独立反应	3-1	189
Hrn	由组分系数矩阵确定线性独立反应	3-3	193
Cn	改变基本反应组分,重新确定线性独立反应	3-4	194
PReaction	打印反应方程式		
PReactionM	打印反应方程组		
PElement	打印反应组分系数矩阵		
Mk1	由标准生成吉氏函数计算单个反应的标准平衡常数	3-5	201
Mkm	由标准生成吉氏函数计算多个反应的标准平衡常数	3-6	201
Hk1	由标准生成焓和标准摩尔熵计算单个反应的标准平衡常数	3-7	204
Hkm	由标准生成焓和标准摩尔熵计算多个反应的标准平衡常数	3-8	204
Hmu	由标准生成焓和标准摩尔熵计算反应组分的标准化学位	3-11	207
Gk	由标准摩尔吉布斯自由能函数数据计算所需温度的标准摩尔吉布斯自由能函数值	3-12	210
Gk1	由标准摩尔吉布斯自由能函数计算单个反应的标准平衡常数	3-13	211
Gkm	由标准摩尔吉布斯自由能函数计算多个反应的标准平衡常数	3-14	211
SetTGH	把各组分的标准摩尔吉布斯自由能函数数据,包括温度点数M、各点温度 Ti[M]及各组分在对应温度时的标准摩尔吉布斯自由能函数 Ghi[N,M]数据赋值给单元变量 Mtgh,Tgh[M],Ghi[N,M]		
Gmu	由标准摩尔吉布斯自由能函数计算各反应组分的标准化学位	3-15	212

续表

过程、函数名	功　能	框图号	页号
Crel	单个反应化学平衡计算	3-17	219
(Crelcq)	计算函数 $f(\xi)$	3-18	220
Creq1	绝热反应温度计算	3-20	225
(Creq1cq)	计算函数 $f(T)$的值	3-21	226
Cren	平衡常数法计算多个反应的化学平衡	3-23	232
(Cren0)	设定反应进度的初值	3-24	233
(Creneq)	求解多个反应的化学平衡方程组	3-25	235
Creh	最小 G 值法计算化学平衡	3-27	242
(Creh0)	设定平衡组成的初值并确定拉格朗日乘子的初值	3-28	243
(Creheq)	用牛顿-拉甫逊方法求解非线性代数方程组	3-29	244

6. 第 4 章

过程、函数名	功　能	框图号	页号
Ck0	将反应系统的物理量数据转换成浓度	4-1	256
Ckim	积分法确定简单反应的速率方程	4-2	260
Ckdm	微分法确定简单反应的速率方程	4-3	265
Experience	幂函数型速率方程式的建立	4-5	267
Ck1	简单反应的动力学计算	4-7	269
Cko0	将对峙反应系统的物理量数据转换成浓度	4-9	278
Cko	对峙反应速率方程的确定	4-10	279
Ck2	对峙反应动力学计算	4-11	281
Ckot	计算放热对峙反应最适宜温度	4-13	286
Ckp0	给定同级平行反应的初始浓度	4-15	290
Ckp	同级平行反应速率方程的确定	4-16	290
Ck3	同级平行反应动力学计算	4-17	290
Ckc1	一级连串反应动力学计算	4-19	294
Fca: Real;	计算式(4.144)积分值		
Ckc2	二级连串反应动力学计算	4-20	298
LCk0	复杂线性反应动力学计算	4-22	304
LCk	复杂线性反应动力学计算	4-23	305
LCkParameter	复杂线性反应速率方程参数估计(等值时间法)	4-25	309
CustR0	计算复杂非线性反应的联系矩阵	4-28	313
CustR1	计算复杂非线性反应初始浓度不变量向量	4-29	313
CustRate	计算复杂非线性反应的反应速率	4-30	313
CustR	复杂非线性反应动力学计算	4-31	315

附录4　计算索引

1. 第1章

续表

计算内容	调用过程、函数	框图号	页号
多组分系统等温过程的热力学性质计算	RKm, DepRK LKm, DepLK	1-28	63
多组分系统非等温过程热力学性质的变化	RKm, DepRK, Mdelta LKm, DepLK, MDelta	1-30	64
组分逸度因子的计算	RKm, PhiRK; LKm, PhiLK	1-32	68
偏摩尔性质的计算 由总体摩尔量 由混合摩尔量	 Pmi, Fpmi Pdmi, Fpdmi	1-38	82

2. 第2章

计算内容	调用过程、函数	框图号	页号
蒸气压方程的参数估计(1) 二参数法 三参数法 蒸气压和沸点的相互计算 相变焓、相变熵的计算	 Linear Antoine Vaptp Vaphs	2-3	96
蒸气压方程的参数估计(2)	MLinear	2-6	99
状态方程法计算纯组分的蒸气压 立方型方程 LK方程	 Vamd, Itmd Vap_LK	2-9	103
多组分系统的气液平衡计算 理想溶液气液平衡计算 UNIFAC法计算多元系的气液平衡	 Isbp_T, Isdp_T, Is_Flash MNewtons, Us_Flash	2-14	116
二元非理想溶液活度因子关联式参数估计及气液平衡计算 活度因子关联式参数估计 气液平衡计算 恒沸点计算	 Pmd, Gmd, Sqmd Rsbp_P, Rsbp_T, Rsdp_P, Rsdp_T Azet(恒温), Azep(恒压)	 2-16 2-25	 122 132
二元非理想溶液气液平衡计算 二元非理想溶液气液平衡计算 用UNIFAC法计算气液平衡	Newtons, Rsbpep, Rsdbep, Rs_Flash SetUNIFAC, Newtons, Rsbpep, Rsdbep, Rs_Flash	2-34	144
T、p、x 推算 y 热力学一致性校验	Xtpy TestdY	2-43	157

3. 第3章

计算内容	调用过程、函数	框图号	页号
线性独立反应的确定 　化学计量系数矩阵法 　组分系数矩阵法	 Rn,Cn Hm,Cn	3-2	189
由热性质数据计算标准平衡常数 　单个反应标准平衡常数计算 　　a 利用标准化学位 　　b 利用标准生成焓和标准摩尔熵 　　c 利用标准摩尔吉布斯自由能函数 　多个反应标准平衡常数计算 　　a 利用标准化学位 　　b 利用标准生成焓和标准摩尔熵 　　c 利用标准摩尔吉布斯自由能函数	 Mk1 Hk1 SetTGH,Gk1 Mkm Hkm SetTGH, Gkm	3-9 3-10	206 206
标准平衡常数，标准吉布斯自由能函数与温度关系的多项式关联	MLinear	3-16	215
单个反应化学平衡计算(等温) 　由标准化学位 　由标准平衡常数 　由标准生成焓和标准摩尔熵 　由标准摩尔吉布斯自由能函数	 Cre1 Cre1 Cre1 SetTGH,Cre1	3-19	221
绝热反应温度及化学平衡计算	Creq1	3-22	227
多重反应化学平衡计算 　由标准化学位 　由标准平衡常数 　由标准生成焓和标准摩尔熵 　由标准摩尔吉布斯自由能函数	 Cren Cren Cren SetTGH,Cren	3-26	236
最小 G 值法计算化学平衡 　由标准化学位 　由标准生成焓和标准摩尔熵 　由标准摩尔吉布斯自由能函数	 Creh Creh SetTGH,Creh	3-30	245

4. 第4章

计算内容	调用过程、函数	框图号	页号
简单反应动力学计算 　积分法 　微分法	 Ckim, Ck1 Ckdm, Ck1	4-4	266
幂函数型速率方程式的建立	Experience	4-6	267
计算反应活化能	Linear	4-8	271
对峙反应动力学计算	Cko0, Cko, Ck2	4-12	282

续表

附录 5　数据库文件

物性数据库包含 10 个数据文件,它们是:

BaseData.dat	常用物质的基本物性数据库。
Property.dat	链烷烃的基本物性数据库。
Topology.dat	链烷烃的拓扑指数。
Joback.dat	Joback 方法基团参数。
Group.txt	链烷烃的 Joback 基团与 UNIFAC 基团。
Benson.dat	本森方法基团参数。
BsGroup.txt	链烷烃的本森基团。
ufRQ.dat	UNIFAC 方法基团参数。
ufA.dat	UNIFAC 方法基团的相互作用参数。
Statist.dat	某些物质的统计热力学函数。

上述数据库的物质索引表或基团索引表,由于所占篇幅较大,故略去。

附录 6　数值计算方法

1. 线性回归

(1) 一元线性回归

当实验测得 n 组 x-y 数据，一元线性回归方法是假设函数值 y 与自变量 x 符合 $y=A+Bx$ 的关系，根据最小二乘法原理对给出的 n 组数据进行直线拟合，求出回归直线的斜率 B 和截距 A，以及相关系数 r。有关计算公式如下：

$$B=\frac{\sum_i x_iy_i-\sum_i x_i\sum_i y_i/n}{\sum_i x_i^2-\left(\sum_i x_i\right)^2/n} \tag{1}$$

$$A=\frac{\sum_i y_i-B\sum_i x_i}{n} \tag{2}$$

$$r=\frac{\sum_i x_iy_i-\sum_i x_i\sum_i y_i/n}{\sqrt{\left[\sum_i x_i^2-\left(\sum_i x_i\right)^2/n\right]\left[\sum_i y_i^2-\left(\sum_i y_i\right)^2/n\right]}} \tag{3}$$

根据以上公式，将一元线性回归编制为一个通用过程 Linear，其功能参数表如下：

过 程 名　Linear

功　　能　一元线性回归。

入口参数　N：数据组数。

AX：ArrayN，自变量，x_i。

AY：ArrayN，函数值，y_i。

出口参数　Intercept：Real，截距，A。

Slope：Real，斜率，B。

Rxy：Real，相关系数，r。

(2) 多元线性回归分析

设随机变量 y 随自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 变化，有 n 组实验数据，确定随机变量 y 与各个变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 是否存在相关关系，若存在的话给出合适的线性组合关系式，这是线性回归分析主要解决的问题之一。通常采用最小二乘法选择合适的表达式，具体算法如下。

设随机变量 y 随自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 之间的线性组合多项式为：

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+\cdots+b_mx_m \tag{4}$$

将 n 组 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 实验数据代入上式，可得到 n 个 y 的计算值，记为 $y_{计算}$，定

义残差 $\delta = y_{实验} - y_{计算}$，最小二乘法原理是使残差平方和最小时所对应的 b_0，$b_1, \cdots, b_m$，即是要求的多元线性方程的回归系数。可用以下数学式来表达：

$$Q = \sum_{k=1}^{n}(y_{实验,k} - y_{计算,k})^2 = \sum_{k=1}^{n}[y_{实验,k} - (b_0 + b_1x_{1k} + \cdots + b_mx_{mk})]^2 = \min \tag{5}$$

根据极值原理，b_j必须满足以下方程组：

$$\frac{\partial Q}{\partial b_j} = 0 \qquad j = 0,1,\cdots,m \tag{6}$$

则 b_j 就是使 Q 最小时所求的回归系数。

由$\frac{\partial Q}{\partial b_j}=0$，可以求得

$$\sum_{k=1}^{n}[y_{实验,k} - (b_0 + b_1x_{1k} + \cdots + b_mx_{mk})] = 0$$

即
$$b_0 = \bar{y} - (b_1\bar{x}_1 + b_2\bar{x}_2 + \cdots + b_m\bar{x}_m) = \bar{y} - \sum_{j=1}^{m}b_j\bar{x}_j \tag{7}$$

其中，
$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}y_{实验,k} \tag{8}$$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}x_{jk} \qquad j = 1,2,\cdots,m \tag{9}$$

将式(7)代入式(5)可以得到

$$Q = \sum_{k=1}^{n}[y_{实验,k} - \bar{y} - \sum_{j=1}^{m}b_j(x_{jk} - \bar{x}_j)]^2 \tag{10}$$

将上式代入式(6)，取 $j=1,2,\cdots,m$，可得到由 m 个方程组成的联立方程组：

$$\sum_{k=1}^{n}2\{[y_{实验,k} - \bar{y} - \sum_{j=1}^{m}b_j(x_{jk} - \bar{x}_j)][-\sum_{j=1}^{m}(x_{jk} - \bar{x}_j)]\} = 0$$

整理后得

$$\sum_{j=1}^{m}[\sum_{k=1}^{n}(x_{jk} - \bar{x}_j)(x_{ik} - \bar{x}_i)]b_j = \sum_{k=1}^{n}(y_{实验,k} - \bar{y})(x_{ik} - \bar{x}_i) \qquad i = 1,2,\cdots,m \tag{11}$$

把上式写得更直观为：

$$\begin{cases} a_{11}b_1 + a_{12}b_2 + a_{13}b_3 + \cdots + a_{1m}b_m = a_{1y} \\ a_{21}b_1 + a_{22}b_2 + a_{23}b_3 + \cdots + a_{2m}b_m = a_{2y} \\ \vdots \\ a_{m1}b_1 + a_{m2}b_2 + a_{m3}b_3 + \cdots + a_{mm}b_m = a_{my} \end{cases} \tag{12}$$

其中

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^{n}(x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j) = \sum_{k=1}^{n} x_{ik}x_{jk} - \frac{1}{n}\left[\sum_{k=1}^{n} x_{ik}\right]\left[\sum_{k=1}^{n} x_{jk}\right] \tag{13}$$

$$a_{iy} = \sum_{k=1}^{n}(y_k - \bar{y})(x_{ik} - \bar{x}_i) = \sum_{k=1}^{n} y_k y_{ik} - \frac{1}{n}\left[\sum_{k=1}^{n} x_{ik}\right]\left[\sum_{k=1}^{n} y_k\right] \tag{14}$$

式(12)给出的联立方程组称正规方程组。用高斯消元法求解该方程组就可将 b_j 求出，b_0 可通过式(7)求出。

线性回归方程在一定程度上揭示了相关变量之间的内在规律。求得回归方程后，它的效果如何，方程所揭示的规律性强不强，必须作进一步的分析。首先分析因变量 y 的值变化的规律，因变量 y 的值不可能是完全固定的，而是有变化的，y 值的这种波动现象称为变差，变差的大小可以用实际观测值 y 与它的平均值 $\bar{y}$ 的差(称为离差)来表示。然后需进行方差分析，所谓方差分析就是要建立几个统计量并进行统计分析。它们是 y 的残差平方和 Q、回归平方和 U、剩余标准差 S 和相关系数 R。回归平方和 U 的定义如下：

$$U = \sum_{k=1}^{n}(y_{计算,k} - \bar{y})^2 \tag{15}$$

残差平方和 Q 与回归平方和 U 之和，称 y 的离差平方和，用 S_{yy} 表示：

$$S_{yy} = Q + U \tag{16}$$

而

$$S_{yy} = \sum_{k=1}^{n}(y_{实验,k} - \bar{y})^2 = \sum_{k=1}^{n} y_{实验,k}^2 - \frac{1}{n}\left[\sum_{k=1}^{n} y_{实验,k}\right]^2 \tag{17}$$

而

$$U = \sum_{k=1}^{n}(y_{实验,k} - \bar{y})(y_{实验,k} - \bar{y}) = \sum_{k=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} b_j(x_{jk} - \bar{x}_j)(y_{实验,k} - \bar{y}) = \sum_{j=1}^{m} b_j a_{jy} \tag{18}$$

式(16)与式(18)相结合，可得

$$Q = S_{yy} - U = S_{yy} - \sum_{j=1}^{m} b_j a_{jy} \tag{19}$$

用式(17)～(19)分别计算 S_{yy}、U、Q，可使计算大大减少。U 值的大小反映了 y 总的变差中由于 x 与 y 的线性关系而引起的可变化部分，y 的这部分变差是可以通过控制 x_i 的取值而避免的，是可控程度的表示。而 Q 值的大小反映了所有实

验点距回归曲线的残差平方和，根据最小二乘法原理，这个量是所有类似的曲线中与实验点距离的平方和最小的一个。它是除了 x_i 对 y 的线性影响之外的一切因素（包括 x_i 对 y 的非线性影响及测量误差等）对 y 变差的作用。y 的这部分变差不能通过选择 x_i 的取值而加以改变，因此是不可控制部分。

结论是：U 愈大（或 Q 愈小）则表示 y 与自变量的线性关系愈密切，回归的规律性愈强，回归出来的结果可信度愈高。

残差平方和 Q 除以它的自由度（$n-m-1$）所得到的商叫剩余方差，剩余方差的平方根叫剩余标准差，用 S 表示，即

$$S=\sqrt{Q/(n-m-1)} \tag{20}$$

S 值的大小可以看作是排除了 x_i 对 y 的线性影响之后（或者说 x_i 取固定值时）衡量 y 值随机波动大小的一个估计值。S 愈小，回归方程对 y 的预报就愈精确。因此剩余标准差可作为预报精度的标志。

相关系数 R 的定义是：

$$R=\sqrt{U/S_{yy}}=\sqrt{(S_{yy}-Q)/S_{yy}}=\sqrt{1-Q/S_{yy}} \tag{21}$$

由上式可知 R^2 实质上是 y 的回归平方和 U 与 y 的离差平方和 S_{yy} 的比值，比值的大小反映了 y 与 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 线性关系密切的程度。显然，$0\leqslant R\leqslant 1$，R 愈接近于1，表明线性关系越强。一般对 R 不进行显著性检验，而是利用 F 值对整个回归进行显著性检验。F 值定义如下：

$$F=\frac{U/m}{Q/(n-m-1)} \tag{22}$$

通过查 F 分布表进行显著性检验，可以判断 y 与所考虑的 m 个变量 $x_1,x_2,\cdots,x_m$ 之间的线性关系是否显著。F 分布表中有两个自由度 f_1、f_2，分别对应于式(22)中分子和分母的自由度，分子自由度是回归平方和的自由度 m，分母的自由度是残差平方和 Q 的自由度 $n-m-1$。

多元线性回归分析已经编制为通用过程 MLinear，其功能参数表如下：

过 程 名　MLinear

功　　能　多元线性回归分析。

入口参数　M：Byte，自变量的个数。

N：Byte，数据组数。

AX：ArrayMN，自变量，x_{ji}（$j=1\sim M$，$i=1\sim N$）。

AY：ArrayN，随机变量，y_i（$i=1\sim N$）。

出口参数　B：ArrayM，回归系数，b_j（$j=0\sim M$）。

BY：ArrayN，y_i 的计算值。

Ei：ArrayN，残差。

U:Real,回归平方和。

Q:Real,残差平方和。

S:Real,剩余标准差。

F:Real,用于显著性检验的 F 值。

R:Real,相关系数。

调用过程 Gs。

(3) 逐步多元线性回归分析

通过对各变量方差贡献的显著性检验逐一选出或剔除回归方差的某些变量,使最终的回归方程只保留重要的变量。给定一个检验临界值 $F\alpha$,对每个变量进行 F 显著性检验,作为引入或剔除变量的标准。若 $F \leqslant F\alpha$,则把变量从回归方程中剔除出去;反之,则把变量引入回归方程。如既无引入又无剔除变量,则逐步回归计算结束。F 检验的水平可以根据具体情况而定,一般地,为了使最终的回归方程中包含较多的变量,F 检验的水平不宜取得过高,即显著性水平 α 不宜太小,如取 $\alpha=0.10$。F 检验的水平还与自由度有关,在逐步回归中,因为回归方程中所包含的变量数不断地在变化。为了方便起见,根据数据的个数 n 及估计可能选入方程的变量个数 m',按 $n-m'-1$ 计算自由度。由显著性水平 α 和自由度查 F 分布表得到临界值 $F\alpha$。一般来说,$n-m'-1$ 这个数是比较大的,查 F 分布表所得的 $F\alpha$ 数值相差很小。最后算出残差、复相关系数、偏相关系数、剩余标准差等统计量,用以分析回归效果。逐步多元线性回归分析编制为通用过程 SMLinear,其功能参数表如下:

过 程 名 SMLinear

功　　能 逐步多元线性回归分析。

入口参数 M:Byte,自变量的个数。

N:Byte,数据组数。

AX:ArrayMN,自变量,x_{ji}($j=1\sim$M,$i=1\sim$N)。

AY:ArrayN,随机变量,y_i($i=1\sim$N)。

F0:Real,指定的临界值 $F\alpha$。

出口参数 B:ArrayM,回归系数,b_j($j=0\sim$M)。

Ri:ArrayM,偏相关系数。

Ti:ArrayM,各变量 t 的检验值。

BY:ArrayN,y_i 的计算值。

Ei:ArrayN,残差。

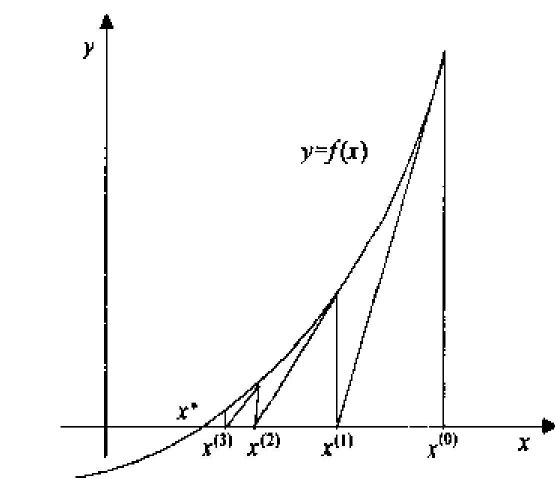
U:Real,回归平方和。

Q:Real,残差平方和。

S:Real,剩余标准差。

F:Real,用于显著性检验的 F 值。

R:Real,相关系数。



2. 一元方程的求解

一元非线性方程 $f(x)=0$,可采用非线性方程线性化的近似求解法。下面介绍几种常用的方法。

(1) 牛顿迭代法

牛顿迭代法又称切线法,是求方程 $f(x)=0$近似根的重要方法。如图所示,首先在根 x^* 的附近取一点 $x^{(0)}$作为根的初始近似值,然后过曲线 $y=f(x)$上的点$(x^{(0)},f(x^{(0)}))$作曲线的切线,切线方程为

$$y = f(x^{(0)}) + f'(x^{(0)})(x - x^{(0)})$$

以它作为 $y=f(x)$的近似表达式。若 $f'(x^{(0)})\neq 0$,得切线与 x 轴的交点为

$$x^{(1)} = x^{(0)} - \frac{f(x^{(0)})}{f'(x^{(0)})}$$

以 $x^{(1)}$作为根 x^* 的第一次近似值,然后又过曲线 $y=f(x)$上的点$(x^{(1)},f(x^{(1)}))$作曲线的切线,若 $f'(x^{(1)})\neq 0$,切线与 x 轴的交点为

$$x^{(2)} = x^{(1)} - \frac{f(x^{(1)})}{f'(x^{(1)})}$$

以 $x^{(2)}$作为根 x^* 的第二次近似值,仿此不断进行下去,最后可以得到此方法的一般迭代公式如下:

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} - \frac{f(x^{(r)})}{f'(x^{(r)})} \tag{23}$$

式中上标 r、$r+1$ 分别为第 r、$r+1$ 次计算,$x^{(r)}$、$x^{(r+1)}$为方程 $f(x)=0$ 的近似解,$f(x^{(r)})$为由第 r 次近似解所计算出的方程的值;$f'(x^{(r)})$为 $f(x^{(r)})$的一阶导数。在进行迭代时初值的选取非常重要,必须使初值的选取满足 $f(x^{(0)})f''(x^{(0)})>0$。

(2) 加速牛顿迭代法

设一元非线性方程 $f(x)$用牛顿迭代法进行求解时,第 r 次近似解$x^{(r)}$与方程解 x 的误差为e,

$$e^{(r)} = x^{(r)} - x \tag{24}$$

则前后两次迭代误差的比值 α 为

$$\alpha = \frac{e^{(r+1)}}{e^{(r)}} \tag{25}$$

由以上两式可导得

$$e^{(r+1)} = \frac{x^{(r+1)} - x^{(r)}}{1 - 1/\alpha} \tag{26}$$

牛顿迭代法的误差比值 α 可按下式估算：

$$\alpha \approx \frac{f''(x^{(r)})f(x^{(r)})}{2[f'(x^{(r)})]^2} \tag{27}$$

将 α 代入式(26)可得

$$e^{(r+1)} = (x^{(r+1)} - x^{(r)})\frac{f''(x^{(r)})f(x^{(r)})}{f''(x^{(r)})f(x^{(r)}) - 2[f'(x^{(r)})]^2} \tag{28}$$

考虑到牛顿迭代法每次迭代的误差，由式(24)可得

$$x^{(r+1)*} = x^{(r+1)} - e^{(r+1)} \tag{29}$$

式中 $x^{(r+1)}$、$x^{(r+1)*}$ 分别是第 $r+1$ 次迭代时牛顿迭代法的解及加速牛顿迭代法的解。$x^{(r+1)*}$ 比 $x^{(r+1)}$ 更接近方程的解，因此称之为加速牛顿迭代法。将式(23)、(28)代入式(29)可得

$$x^{(r+1)*} = x^{(r)} - \frac{f(x^{(r)})}{f'(x^{(r)})} + \frac{f(x^{(r)})}{f'(x^{(r)})}\left[\frac{f''(x^{(r)})f(x^{(r)})}{f''(x^{(r)})f(x^{(r)}) - 2[f'(x^{(r)})]^2}\right] \tag{30}$$

上式整理后可得加速牛顿迭代法的迭代公式为

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} - \frac{2f(x^{(r)})f'(x^{(r)})}{2[f'(x^{(r)})]^2 - f(x^{(r)})f''(x^{(r)})} \tag{31}$$

(3) 修正牛顿迭代法

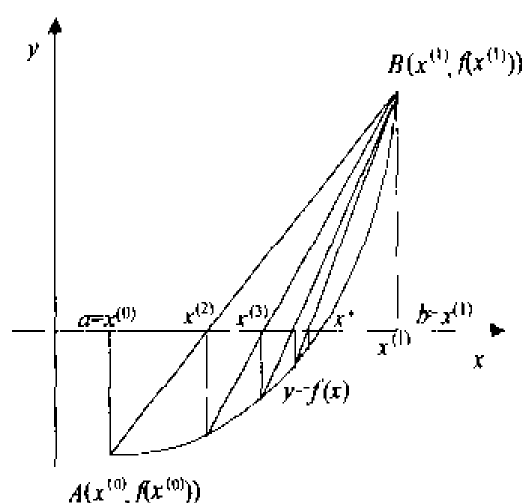
当函数的形式比较复杂时，不容易得到函数一阶导数的解析形式，这时可用差商值近似等于函数的一阶导数，然后按牛顿迭代法进行求解，这种方法称为修正牛顿迭代法。其迭代公式为

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} - \frac{f(x^{(r)})\Delta x}{f(x^{(r)} + \Delta x) - f(x^{(r)})} \tag{32}$$

式中 Δx 为自变量 x 的增量，其取值应较小。

(4) 弦截法

牛顿迭代法的优点是迭代序列收敛快，从而节省计算量。但实际问题中函数 $f(x)$ 往往比较复杂，因而 $f'(x)$ 的计算变得更加复杂。而弦截法不必计算 $f'(x)$，且收敛速度也相当快，是工程计算中常用的方法之一。设方程 $f(x)=0$ 的一个有



根区间为$[a,b]$，如左图所示。连接曲线上的两点 $A(a,f(a))$、$B(b,f(b))$得弦 AB，令 $x^{(0)}=a,x^{(1)}=b$，则弦 AB 的方程为

$$y = f(x^{(1)}) + \frac{f(x^{(1)}) - f(x^{(0)})}{x^{(1)} - x^{(0)}}(x - x^{(1)})$$

令 $y=0$，得弦 AB 与 x 轴的交点 $x^{(2)}$ 为

$$x^{(2)} = x^{(1)} - f(x^{(1)})\frac{x^{(1)} - x^{(0)}}{f(x^{(1)}) - f(x^{(0)})}$$

以 $x^{(2)}$ 作为根 x^* 的一个近似值，又过曲线上的两点作弦，得弦与 x 轴的交点为

$$x^{(3)} = x^{(2)} - f(x^{(2)})\frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{f(x^{(2)}) - f(x^{(1)})}$$

则 $x^{(3)}$ 作为根 x^* 的一个新的近似值。如此继续进行下去，可得弦截法的一般迭代式为

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} - f(x^{(r)})\frac{x^{(r)} - x^{(r-1)}}{f(x^{(r)}) - f(x^{(r-1)})} \tag{33}$$

与牛顿迭代法不同的是，它需要自变量的两个初值及其对应的函数值才能按式(33)计算得到一个新的近似解。为了保证解的收敛，两个初值必需满足 $f(x^{(r-1)})f(x^{(r)})<0$。由新的近似解又可计算出它对应的函数值，将原来的两点保留其中的一点及其函数值，再按式(33)又可算得第二次新的近似解，……。如此反复迭代直至某一近似解 x 对应的函数值的绝对值小于指定的精度为止。

3. 一元函数求极值问题

求一元函数的极值，采用抛物线插值法。具体做法是：利用目标函数在三点的函数值构成一个二次多项式，用它的极小点作为函数极小点的近似表达式，重复使用此法，直到目标函数的绝对值满足一定的精度为止。

假定目标函数 $f(x)$ 在三点 x_1、x_2、x_3 的函数值分别为 $f(x_1)$、$f(x_2)$ 和 $f(x_3)$，则用这三点及其函数值作二次插值，其公式为：

$$p(x) = x_1 + f(x_1,x_3)(x - x_1) + f(x_1,x_3,x_2)(x - x_1)(x - x_3) \tag{34}$$

式中，$f(x_1,x_3)$，$f(x_1,x_3,x_2)$ 分别叫一阶差商及二阶差商，定义为：

$$f(x_1,x_3) = \frac{f(x_3) - f(x_1)}{x_3 - x_1} \tag{35}$$

$$f(x_1,x_3,x_2) = \frac{f(x_1,x_2) - f(x_1,x_3)}{x_2 - x_3} \tag{36}$$

二次插值多项式的极值点就是方程

$$p'(x) = 0$$

对式(34)求导得：

$$p'(x) = f(x_1, x_3) + f(x_1, x_3, x_2)(2x - x_1 - x_3) = 0 \tag{37}$$

由上式求解得二次插值多项式的极小点为：

$$x = 0.5\left[x_1 + x_3 - \frac{f(x_1, x_3)}{f(x_1, x_3, x_2)}\right] \tag{38}$$

令：

$$c_1 = f(x_1, x_3) \tag{39}$$

$$c_2 = f(x_1, x_3, x_2) = \frac{f(x_1, x_2) - c_1}{x_2 - x_3} \tag{40}$$

则极小点可表示为：

$$x = 0.5(x_1 + x_3 - c_1/c_2) \tag{41}$$

根据以上原理，编制了抛物线插值法求极值的过程 Parabola。进行二次多项式插值前，首先要确定寻查区间及三个初值点。先从 $x = 0$ 开始，利用寻查步长 H 找到三个点，使 $x_1 < x_2 < x_3$，分别计算这三点的函数值，使 $f_1 > f_2 < f_3$，即形成函数值两头大、中间小的情况，则将$(x_1,\ x_3)$作为寻查区间，x_1、x_2、x_3 作为三个初值点。如果不满足条件，则使用步长继续寻找，直到满足条件为止。有了三个初值点后，可用有关公式计算二次插值多项式的极值点，并把它作为目标函数极小点的近似值。然后用极小点的近似值重新构作二次插值多项式，再求得新的极小点的近似值。重复迭代，直到目标函数改变值的绝对值达到指定的精度为止。

其中目标函数根据求解要求需自行编写，它在过程 Parabola 中作为函数参数，函数类型被定义为 TFx。

过程 Parabola 的功能参数表如下：

过 程 名　Parabola

功　　能　采用抛物线插值法求一元函数的极值。

入口参数　H0:Real，寻查步长的初始值，一般取 10。

　　　　　Eps:Real，迭代精度，一般取 10^{-4}。

出口参数　X:Real，自变量的极小点。

　　　　　F:Real，函数极小值。

调用函数　Fx:TFx，目标函数，需自行编写。

函数类型 TFx 的定义如下：

function (X: Real): Real;

函数的功能参数表如下：

类　　型　Real

功　　能　计算目标函数值。

入口参数　X: Real, 自变量的值。

4. 列主元高斯消去法求解线性方程组

对给定线性方程组:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \cdots + a_{1m}x_m = a_{1,m+1} \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \cdots + a_{2m}x_m = a_{2,m+1} \\ \vdots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + a_{m3}x_3 + \cdots + a_{mm}x_m = a_{m,m+1} \end{cases} \tag{42}$$

由它的 m 阶系数矩阵与右端项组成增广矩阵。

求解过程分为消元过程和回代过程。消元过程要选主元,第 k 步在增广矩阵第 k 列 $a_{kk}^{(k-1)}, a_{k+1,k}^{(k-1)}, \cdots, a_{mk}^{(k-1)}$ 中挑选出绝对值最大者,称之为第 k 步的主元素。设主元素在第 l 个方程,即

$$|a_{lk}^{(k-1)}| = \max_{k \leqslant i \leqslant m} |a_{ik}^{(k-1)}| \tag{43}$$

将第 l 个方程与第 k 个方程互易位置,即使新的 $a_{kk}^{(k-1)}$ 变为主元素,然后再进行消元。消元过程的第 k 步算式是:

$$a_{kj}^{(k)} = a_{kj}^{(k-1)} / a_{kk}^{(k-1)} \quad j = k+1, k+2, \cdots, m+1 \tag{44}$$

$$a_{ij}^{(k)} = a_{ij}^{(k-1)} - a_{ik}^{(k-1)} a_{kj}^{(k)} \quad j = k+1, k+2, \cdots, m+1$$
$$i = k+1, k+2, \cdots, m \tag{45}$$

消元过程要进行 m 步,原方程组消元后成下列形式:

$$\begin{aligned} x_1 + a_{12}^{(1)}x_2 + a_{13}^{(1)}x_3 + \cdots + a_{1m}^{(1)}x_m &= a_{1,m+1}^{(1)} \\ x_2 + a_{23}^{(2)}x_3 + \cdots + a_{2m}^{(2)}x_m &= a_{2,m+1}^{(2)} \\ &\vdots \\ x_{m-1} + a_{m-1,m}^{(m-1)}x_m &= a_{m-1,m+1}^{(m-1)} \\ x_m &= a_{m,m+1}^{(m)} \end{aligned} \tag{46}$$

然后通过回代过程求出方程组的解,回代公式是:

$$x_m = a_{m,m+1}^{(m)} \tag{47}$$

$$x_k = a_{k,m+1}^{(k)} - \sum_{j=k+1}^{m} a_{kj}^{(k)} x_j \qquad k = m-1, m-2, \cdots, 1 \tag{48}$$

由上述方法编制了列主元高斯消去法求解线性方程组的通用过程 Gs,其功能参数表如下:

过 程 名　Gs

功　　能　列主元高斯消去法求解线性方程组。

入口参数 M:Byte,方程个数。

S:ArrayMM,增广矩阵。

I:Byte,取值为 0 或 1。

出口参数 A:ArrayM,解向量。

说　明 考虑到该过程的通用性,引入控制参数 I。当 I 取 0 时表示方程有 M+1 个,方程的序号为 0,1,…,M;当 I 取 1 时表示方程有 M 个,方程的序号为 1,2,…,M。对应的增广矩阵和解向量的数组下界也随 I 的取值而变。

5. 最小二乘法

(1) 多项式拟合

有 n 组实验数据(x_i, y_i) $(i=1\sim n)$,拟合的函数关系式为 $y_i=f(x)$,取代数多项式表达为:

$$y = f(x) = a_0 + a_1x + \cdots + a_mx^m = \sum_{j=0}^{m} a_jx^j \tag{49}$$

式中 m 为多项式的最高幂指数$(m<n)$,$a_j(j=0,1,\cdots,m)$是多项式的系数。确定多项式的系数可用最小二乘法。据最小二乘法原理,拟合的要求是使残差的平方和达到极小。据此,建立以下目标函数:

$$S(a_0,a_1,\cdots,a_m) = \sum_{i=0}^{n}\left[\sum_{j=0}^{m} a_jx_i^j - y_i\right]^2 \tag{50}$$

当目标函数 S 取极小值时,所对应的 $a_0,a_1,\cdots,a_m$ 即为多项式系数的解。目标函数式(50)取极小值时必须满足:

$$\frac{\partial S}{\partial a_k} = 0 \qquad k = 0,1,\cdots,m \tag{51}$$

将式(50)代入式(51)后得:

$$\sum_{j=0}^{m} a_j \sum_{i=1}^{n} x_i^{k+j} = \sum_{i=1}^{n} y_ix_i^k \qquad k = 0,1,\cdots,m \tag{52}$$

为了表达简便,引入

$$S_l = \sum_{i=1}^{n} x_i^l \tag{53}$$

$$T_l = \sum_{i=1}^{n} y_ix_i^l \tag{54}$$

则方程组式(52)可简记为

$$\sum_{j=0}^{m} a_jS_{k+j} = T_k \qquad k = 0,1,\cdots,m \tag{55}$$

这是线性方程组,称为正规方程组。它有 $m+1$ 个方程,可用来求解 $m+1$ 个未知数 a_j。求解正规方程组式(55)可采用高斯消去法求解。

方程组(55)可改写为矩阵向量式：

$$\boldsymbol{SA} = \boldsymbol{T} \tag{56}$$

这里 $\boldsymbol{S}$ 是系数矩阵，为$(m+1)\times(m+1)$阶矩阵。$\boldsymbol{A}$ 是解向量，即 $m+1$ 维列向量，$\boldsymbol{T}$ 是方程组右端常数项向量，为 $m+1$ 维列向量。考虑公式的统一性和编制程序的方便，规定 $m+1$ 阶矩阵 $\boldsymbol{S}$ 的行序和列序，以及 $m+1$ 维列向量 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{T}$ 的行序都是从 0 到 m。

系数矩阵 $\boldsymbol{S}$ 的第 i 行、第 j 列的元素 $S(i, j)$为

$$S(i,j) = S_{i+j} = \sum_{h=1}^{n} x_h^{i+j} \tag{57}$$

利用上式可以发现系数矩阵 $\boldsymbol{S}$ 具有一定特点。矩阵中元素所在的行序与列序之和相等时，其对应的元素值也相等。例如有：

$$S(i,j) = S(i-1,j+1) = S(i+1,j-1) = \cdots \tag{58}$$

当矩阵的行与列对换时

$$S(i,j) = S(j,i) \tag{59}$$

上式表明矩阵的行与列对换后元素值不变，即系数矩阵是对称矩阵。根据上述特点，计算系数矩阵时利用式(58)和(59)可以节省工作量。

由以上计算原理编制了多项式拟合的过程 Mlsq。该过程可分为三步：第一步由实验数据按式(57)计算系数矩阵的第 0 列的元素值及第 M 行的元素值；再利用式(46)计算常数项的数值，A[M]。第二步，根据矩阵的特点，利用式(58)、(59)确定系数矩阵的全部元素值。第三步通过调用过程 Gs 求解正规方程组，得到多项式的系数。过程 Gs 是用列主元高斯消去法求解线性方程组的通用程序，前面已有介绍。

过程 Mlsq 的功能参数表如下：

过 程 名　Mlsq

功　　能　用最小二乘法拟合幂次多项式。

入口参数　N:Byte，数据组数。

　　　　　M:Byte，多项式的最高幂指数。

　　　　　X，Y:ArrayN，实验数据$(x_i, y_i)(i=1\sim N)$。

出口参数　A:ArrayM，幂次多项式的系数。

调用函数　Cg。

调用过程　Gs。

(2) 阻尼最小二乘法

用阻尼最小二乘法，求取目标函数的极小点。即求 $\boldsymbol{X}$，使$|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X})|$达极小，其中

$$X = (x_1, x_2, \cdots, x_m) \tag{60}$$

$$F = (f_1, f_2, \cdots, f_n) \qquad n \geqslant m \tag{61}$$

① 在给定初值点附近作线性展开：

$$F(X) \approx F_0 + A\Delta X \tag{62}$$

其中，$F_0 = F(X_0)$，A 是 F 在 X_0 点上的雅可比矩阵，$\Delta X = X - X_0$

② A 的列向量模的倒数作为阻尼向量 Q；

③ 用二维搜索步长因子 λ 和方向因子 p，使 $\|F(X_0) + \lambda\Delta X\|$ 达极小，其中 ΔX 用改进的乔累斯基方法解方程

$$(A^TA + pQI)\Delta X = -A^2F_0 \tag{63}$$

得到，其中 I 是单位阵。

④ 用 $X_0 + \lambda\Delta X = X - X_0$ 代替 X_0 后，如果 $\|F(X_0)\| \leqslant \varepsilon$，则 X_0 即为解，过程结束后返回(1)。

将上述方法编制为过程 Lsq。其中目标函数及计算偏导数矩阵的过程随求解问题而异，需自行编写，在过程 Lsq 中分别作为函数参数和过程参数，函数类型被定义为 TFxy，过程类型被定义为 TdFdZ。

过程 Lsq 的功能参数表如下：

过 程 名　Lsq

功　　能　阻尼最小二乘法进行参数估计。

入口参数　N:Byte，实验数据组数。

　　　　　L:Byte，待求参数的个数。

　　　　　X，Y:ArrayN，实验数据 x_i、y_i。

　　　　　Z:ArrayM，参数估计值的初值。

出口参数　Z:ArrayM，参数的估计值。

　　　　　S:Real，目标函数的极小值。

调用函数　Fxy:TFxy，目标函数，需自行编写。

调用过程　dFdZ:TdFdZ，偏导数矩阵，需自行编写。

函数类型 TFxy 的定义如下：

function (N, L: Byte; var X, Y: ArrayN; var Z: ArrayM; var F: ArrayN): Real;

函数的功能参数表如下：

类　　型　Real

功　　能　计算目标函数值。

入口参数　N:Byte，实验数据组数。

L:Byte,参数的个数。

X,Y:ArrayN,实验数据 x_i、y_i。

Z:ArrayM,参数值。

出口参数　F:ArrayN,目标函数值。

过程类型 TdFdZ 的定义如下:

procedure(N, L: Byte; var X, Y: ArrayN; var Z: ArrayM; var dF: ArrayNM);

过程的功能参数表如下:

功　　能　计算偏导数矩阵值。

入口参数　N:Byte,实验数据组数。

L:Byte,参数的个数。

X,Y:ArrayN,实验数据 x_i、y_i。

Z:ArrayM,参数值。

出口参数　dF:ArrayNM,偏导数矩阵值。

6. 矩阵的逆阵

(1) 对称实矩阵的逆阵

过程 INV 的功能参数表如下:

过 程 名　INV

功　　能　求对称实矩阵的逆阵。

入口参数　N:Byte,矩阵的阶数。

A:ArrayMM,矩阵。

出口参数　A:ArrayMM,矩阵的逆阵。

(2) 非对称实矩阵的逆阵

过程 ANINV 的功能参数表如下:

过 程 名　ANINV

功　　能　求非对称实矩阵的逆阵。

入口参数　N:Byte,矩阵的阶数。

A:ArrayMM,矩阵。

出口参数　A:ArrayMM,矩阵的逆阵。

7. 矩阵特征值和特征向量

(1) 用雅可比方法求对称矩阵特征值和特征向量

对于 n 阶实矩阵 **A**,采用雅可比方法求对称矩阵特征值和特征向量。

过程 JACOBI 的功能参数表如下:

过 程 名 JACOBI

功　　能 用雅可比法求实对称矩阵的特征值和特征向量。

入口参数 N:Byte,矩阵的阶数。

A:ArrayMM,矩阵。

出口参数 D:ArrayM,特征值向量。

X:ArrayMM,特征向量矩阵。

(2) 求实矩阵的部分特征值和特征向量的幂法和穷举法

设 $n\times n$ 阶实矩阵 $\boldsymbol{A}$ 具有互不相同的 n 个特征值,可按如下方法求其中的 $ne(\leqslant n)$ 个特征值(按模从大到小)和对应的特征向量。

① 用幂法求 $\boldsymbol{A}_1=\boldsymbol{A}$ 的按模最大特征值和对应的特征向量。利用迭代公式:

$$\boldsymbol{A}_1\boldsymbol{X}^{(k)}=\lambda^{(k+1)}\boldsymbol{X}^{(k+1)}\qquad k=0,1,\cdots \tag{64}$$

求出序列 $\boldsymbol{X}^{(1)},\boldsymbol{X}^{(2)},\cdots,\boldsymbol{X}^{(k+1)}$。当 k 充分大使 $\boldsymbol{X}^{(k)}\approx\boldsymbol{X}^{(k+1)}$ 时,可取 $\lambda_1=\lambda^{(k+1)},\boldsymbol{X}_1=\boldsymbol{X}^{(k+1)}$作为 $\boldsymbol{A}$ 的按模最大特征值和对应的特征向量,其中,$\lambda^{(k+1)}$以取$\max\limits_i\{|X_i^{(k+1)}|\}=1$ 确定。

② 用穷举法求 $\boldsymbol{A}$ 的次大特征值和对应特征向量。首先,构造

$$\boldsymbol{A}_2=\boldsymbol{A}_1-\lambda_1\boldsymbol{X}_1\boldsymbol{Y}_1^{\mathrm{T}} \tag{65}$$

其中,$\lambda_1,\boldsymbol{X}_1$ 是 $\boldsymbol{A}_1$ 的按模最大特征值和对应的特征向量,$\boldsymbol{Y}_1$ 是 $\boldsymbol{A}_1^{\mathrm{T}}$ 按模最大特征值 $\mu_1(=\lambda_1)$的特征向量,且有$(\boldsymbol{X}_1,\boldsymbol{Y}_1)=1$。然后,使用幂法求 $\boldsymbol{A}_2$ 的按模最大特征值和对应的特征向量,即 $\boldsymbol{A}_1$ 的次大特征值 λ_2 和对应特征向量 $\boldsymbol{X}_2$。

③ 依次类推,可求出 $\boldsymbol{A}$ 的前 $ne(\leqslant n)$个特征值(按模从大到小)和对应的特征向量。

将上述求实矩阵的部分特征值和特征向量的幂法和穷举法编制为过程 POWER。

过程 POWER 的功能参数表如下:

过 程 名 POWER

功　　能 求实矩阵的部分特征值(按模从大到小)和特征向量。

入口参数 N:Byte,矩阵的阶数。

Ne:Byte,待求特征值的个数。

A:ArrayMM,矩阵。

Eps:Real,迭代精度控制值。

出口参数 D:ArrayM,特征值向量(按模从大到小)。

X:ArrayMM,特征向量矩阵(规范化)

8. 变步长辛普生方法计算定积分

给定精度 ε,求积分

$$S = \int_a^b f(x)\mathrm{d}x \tag{66}$$

的近似值,使两个相邻的近似值满足精度要求。

计算定积分的辛普生公式为

$$S \approx S_n = \frac{h}{3}\left\{f(a) + f(b) + 2\sum_i^{n-1} f(a + 2ih) + 4\sum_i^{n} f[(a + (2i - 1)h]\right\} \tag{67}$$

其中 $h = (b - a)/2n$,n 是等分区间参数。

第一次把$[a,b]$二等分,记积分近似值为 S_1;第二次将$[a,b]$分成 2^2 等分,记积分近似值 $S_2,\cdots$,每次将分点加密一倍。在计算 S_n 时若记

$$d = f(a) + f(b) + 2\sum_k^{2n-1} f(a + kh) \tag{68}$$

$$h = (b - a)/2^n \tag{69}$$

则

$$S_{n+1} = (d + 4c)h/6 \tag{70}$$

其中 c 为新增加的分点的函数值之和。可见,只需在每次计算 $S_n(n = 1,2,\cdots)$时保留 d,就可在计算 S_{n+1}时只计算 c 而避免重复计算原有诸分点的函数值。

对相邻两个近似值 S_n 和 S_{n+1},如果满足以下条件:

$$\left|\frac{S_{n+1} - S_n}{S_{n+1}}\right| \leqslant \varepsilon \tag{71}$$

则将 S_{n+1}作为近似积分值;否则,将分点加密一倍,继续计算积分,直到满足条件为止。

将上述变步长辛普生计算定积分编制为过程 Simp。其中被积函数需自行编写,在过程 Simp 中被积函数 F 作为函数参数,函数类型被定义为 TFx,函数类型 TFx 的定义及其功能参数在抛物线插值法求一元函数的极值过程 Parabola 中已有说明。

过程 Simp 的功能参数表如下:

过 程 名 Simp

功　　能 变步长辛普生方法计算定积分。

入口参数 a,b:Real,积分的上下限。

Eps:Real,容许的相对误差 ε。

出口参数 Si:Real,积分值。

调用函数 F:TFx,被积函数,需自行编写。

9. 一阶微分方程的数值解法

(1)龙格-库塔法求解一阶微分方程

用龙格-库塔法求解一阶微分方程的初值问题,

$$\begin{cases} \dfrac{dy}{dx} = f(x,y) \\ y(x_0) = y_0 \end{cases} \tag{72}$$

从初值 x_0, y_0 出发,按指定步长 h 求 $x_1 = x_0 + h$ 时的 y_1 值,其计算公式如下:

$$y_1 = y_0 + h(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)/6 \tag{73}$$

$$K_1 = f(x_0, y_0) \tag{74}$$

$$K_2 = f(x_0 + 0.5h, y_0 + 0.5hK_1) \tag{75}$$

$$K_3 = f(x_0 + 0.5h, y_0 + 0.5hK_2) \tag{76}$$

$$K_4 = f(x_0 + h, y_0 + hK_3) \tag{77}$$

得到 x_1, y_1 后,继续按上述方法计算 $x_2, y_2, \cdots$,直到积分的终点。

将上述方法编制为过程 Rk1。其中微分方程的右端函数需自行编写,在过程 Rk1 中作为函数参数,函数类型被定义为 TdYdX。

过程 Rk1 的功能参数表如下:

过 程 名 Rk1

功　　能 龙格-库塔法求解一阶常微分方程初值问题。

入口参数 H:Real,积分步长。

X:Real,自变量的初始值。

Y:Real,因变量的初始值。

出口参数 X:Real,自变量值,等于初始值加步长。

Y:Real,因变量的积分结果。

调用函数 F:TdYdX,计算微分方程的右端函数值,需自行编写。

函数类型 TdYdX 的定义如下:

function (X, Y: Real): Real;

函数的功能参数表如下:

类　　型 Real

功　　能 计算微分方程的右端函数值。

入口参数 X:Real,自变量的值。

Y:Real,因变量的值。

(2) 龙格-库塔法求解一阶微分方程组

将上述方法用于求解一阶微分方程组，编制为过程 MRK。其中计算微分方程组右端函数的过程需自行编写，在过程 MRK 中作为过程参数，过程类型被定义为 TMdYdX。

过程 MRK 的功能参数表如下：

过 程 名　MRK

功　　能　龙格-库塔法求解一阶常微分方程组初值问题。

入口参数　M:Byte，方程个数。

H:Real，积分步长。

Y:ArrayM，函数初值。

B:ArrayM，工作单元。

IsFirst:Boolean，第一次调用本过程取值为'True'，否则取'False'。

出口参数　Y:ArrayM，函数积分结果。

DY:ArrayM，微分方程组的右端函数值。

调用过程　F:TMdYdX，计算微分方程组的右端函数值，需自行编写。

过程类型 TMdYdX 的定义如下：

procedure(M: Byte; var Y, DY: ArrayM);

过程的功能参数表如下：

功　　能　计算微分方程组的右端函数值。

入口参数　M:Byte，方程个数。

Y:ArrayM，函数值。

DY:ArrayM，微分方程组的右端函数值。

10. 其他过程与函数

(1) 数值互换过程

过程 SwapR 的功能参数表如下：

过 程 名　SwapR

功　　能　数值互换。

入口参数　a,b:Real，互换前的数值。

出口参数　a,b:Real，互换后的数值。

(2) 字符串互换过程

过程 SwapS 的功能参数表如下：

过 程 名　SwapS

功　　能　字符串互换。

入口参数 a,b:String20,互换前的字符串。

出口参数 a,b:String20,互换后的字符串。

(3) 实数的整数次幂函数

函数 Cg 的功能参数表如下:

函 数 名 Cg

类 型 Real

功 能 计算实数的整数次幂,a^n。

入口参数 Num:Real,数 a。

Zhisu:Integer,指数 n。

(4) 实数的实数次幂函数

函数 Cf 的功能参数表如下:

函 数 名 Cf

类 型 Real

功 能 计算实数的实数次幂,a^b。

入口参数 Num:Real,数 a。

Zhisu:Real,指数 b。

(5) 常用对数

函数 Lg 的功能参数表如下:

函 数 名 Lg

类 型 Real

功 能 计算以 10 为底的对数,$\log_{10}x$。

入口参数 X:Real,自变量 x。